ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



41. BAND HEFT 2 SEPTEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. Brenschede, Die photochemische Bildung von Phosphogen. XII. Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die Existenz des Gleichgewichtes $CO + Cl \rightleftarrows COCl$ bei der photochemischen Phosgenbildung und die Störung desselben durch Sauerstoff. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 8. 38.)

W. Brenschede, Die photochemische Bildung von Phosgen. XIII. Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die vom Radikal *COCl* ausgehenden Folgereaktionen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 8. 38.)

H. Harms, H. Rößler und *K. L. Wolf*, Über innere Reibung und innere Schmierung. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 8. 38.)

Th. Förster, Die Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 38.)

Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. II[1]).

Von

A. Smits, J. A. A. Ketelaar und **J. L. Meyering.**

(Eingegangen am 11. 7. 38.)

Neue Dampfdruckmessungen an kleinen Quantitäten der metastabilen flüchtigen Form von P_2O_5 in Glas- und Quarzapparaten im Temperaturgebiet 260° bis 360° C zeigten, daß die Dampfdrucke bei derselben Temperatur nicht gleich sind. Die Dampfdrucke sind im Quarzapparat nämlich 0·4 bis 1·7 cm *Hg* höher als im Glasapparat.

Der Druck des Dampfes, der bezüglich der metastabilen flüchtigen Form ungesättigt, aber bezüglich der stabilen, wenig flüchtigen Form übersättigt ist, nimmt ab 260° deutlich mit der Zeit ab, und bei Messung der Geschwindigkeit dieser Druckabnahme wurde erstens gefunden, daß sie sich der Formel einer monomolekularen Reaktion anschließt, und zweitens, daß die Druckabnahme im Glasapparat fünfmal so schnell stattfindet wie in einem Quarzapparat.

Diese experimentellen Tatsachen weisen darauf hin, daß schon bei 260° C an der Wand des Apparates eine Umwandlung des Dampfes in die wenig flüchtige Form stattfindet und daß die Glaswand die Umwandlung stärker katalysiert als die Quarzwand. Infolge dieser Umsetzung des Dampfes wird die flüchtige Form des P_2O_5 bei der Dampfdruckmessung fortwährend verdampfen, und zwar im Glasapparat rascher als im Quarzapparat.

Weil die flüchtige Form sich mit dem Dampf schnell in heterogenes Gleichgewicht setzt und die Erfahrung bei einer Anzahl Stoffen gelehrt hat, daß, wenn eine metastabile flüchtige Form neben der stabilen, weniger flüchtigen Form anwesend ist, der Dampfdruck von der flüchtigeren Form beherrscht wird, weist das erhaltene Resultat darauf hin, daß die flüchtige Form durch die Verdampfung bei der Dampfdruckmessung gestört wird, und zwar im Glasapparat am stärksten. Der Dampfdruck war dadurch im Glasapparat am kleinsten. Der Dampfdruck der flüchtigen Form in innerem Gleichgewicht kann also in Glas- oder Quarzapparaten nicht direkt bestimmt werden, wohl aber auf indirektem Wege, wie hier angegeben wird.

Die Bestimmungen der Dichte des Dampfes der stabilen und der metastabilen Form lieferten das Resultat, daß der bezüglich der stabilen Form ungesättigte Dampf bei Drucken von 20 bis zu 100 cm *Hg* und bei Temperaturen von 600° C bis zu 674° C beinahe ausschließlich aus Doppelmolekülen besteht, während der Druckeinfluß doch merkbar ist. Der bezüglich der flüchtigen Form ungesättigte, aber bezüglich der stabilen Form übersättigte Dampf zeigte bei praktisch derselben Temperatur von 360° C, aber bei zunehmendem Druck von 14 bis zu 46 cm *Hg*, eine deutlich zunehmende Assoziation.

---

[1]) A. Smits, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 337.

I. Dampfdruckmessungen.

Bei Fortsetzung unserer Dampfdruckmessungen stellte sich heraus, daß die Messungen mit Glasindikatoren immer niedrigere Dampfdrucke ergaben als die Messungen mit Quarzindikatoren, obwohl die Sublimation des Phosphorpentoxyds stets unter gleichen Bedingungen erfolgte. Die Messungen mit den Glasapparaten einerseits und mit den Quarzapparaten andererseits zeigten je untereinander nur geringe Abweichungen, welche fast immer die Messungsfehler nicht überschritten. In der nächsten Tabelle 1 sind die Daten zweier Apparate angegeben. — Dieses Verhalten hängt damit zusammen, daß schon bei 260° C eine Umwandlung des von der flüchtigen metastabilen Form gelieferten Dampfes in die weniger flüchtige Form stattfindet, und daß diese Umsetzung an einer Wand von Glas stärker katalysiert wird als an einer Wand von Quarz.

Tabelle 1. Dampfdrucke der flüchtigen Form von P_2O_5 in Glas- bzw. Quarzapparaten[1]).

Temp. (° C)	Dampfdruck in cm *Hg*		Δp
	Glas	Quarz	
259·5	2·4	2·8	0·4
274·5	4·5	5·0	0·5
290	8·0	8·7	0·7
301	11·6	12·5	0·9
315	19·7	20·7	1·0
325·5	27·6	28·8	1·2
336	38·5	40·0	1·5
345	50·9	52·3	1·4
357	72·6	74·3	1·7

Infolge des Niederschlages der stabilen Form auf der Wand, wird bei der Dampfdruckmessung der flüchtigen Form diese fortwährend verdampfen, und es fragt sich jetzt, ob dieser Prozeß auf den Dampfdruck einen merkbaren Einfluß haben wird.

Das Studium der Stoffe P, As_2O_3, SO_3 hat uns gezeigt, daß wenn mehrere Formen verschiedenen Dampfdruckes nebeneinander anwesend waren, der gemessene Dampfdruck immer praktisch mit demjenigen der meist flüchtigen Form übereinstimmte, obwohl oft eine deutliche Umwandlung der flüchtigeren Form in die weniger flüchtige Form stattfand.

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß dieser Unterschied nicht von fremden Gasen (etwa okkludiertem Sauerstoff) herrührt, wie besonders nachgeprüft wurde.

Nun wissen wir, daß durch Verdampfung bei den genannten Stoffen leicht eine Störung auftreten kann, wobei der Dampfdruck abnimmt, aber solange noch ein kleiner Teil nicht gestört war, verhielt der Dampfdruck sich normal. Der Dampfdruck wurde also bei den genannten Stoffen durch die noch anwesenden meist flüchtigen Teile beherrscht. Wäre aber die Verdampfungsgeschwindigkeit der flüchtigen metastabilen Form nicht sehr viel größer im Verhältnis zu der Bildungsgeschwindigkeit der stabilen Form aus dem Dampf, so hätte natürlich auch dadurch der gemessene Dampfdruck zwischen dem Dampfdruck der metastabilen und der stabilen gelegen sein können.

Unsere Frage kam also darauf hinaus, ob sich bezüglich P_2O_5 experimentelle Ergebnisse anführen lassen, aus denen sich etwas über die Verdampfungsgeschwindigkeit der metastabilen flüchtigen Form aussagen läßt.

Dieses ist in der Tat der Fall; aus Messungen, die mit Ketelaar und Harmsen ausgeführt wurden, folgt nämlich, daß bei ziemlich schnellen Dampfdruckmessungen bei steigender Temperatur von 260° bis zu 360° C und bei darauf folgender sinkender Temperatur von 360° bis zu 260° C in $4^1/_2$-Stunde 17 Punkte bestimmt wurden, die alle auf derselben Dampfdruckkurve lagen. Hieraus folgt deutlich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Einstellungsgeschwindigkeit des heterogenen Gleichgewichtes in dem Temperaturgebiet 260° bis 360° C groß ist. Dieser Umstand würde erwarten lassen, daß, wenn die flüchtige Form bei der Verdampfung sich nicht änderte, der Dampfdruck sowohl in Glas- wie in Quarzapparaten normal gewesen sein würde.

Das erhaltene Resultat weist also darauf hin, daß die flüchtige Form bei der Verdampfung gestört wurde, und daß dadurch der Dampfdruck abnahm. Daß der Dampfdruck im Glasapparat kleiner war als im Quarzapparat läßt sich dann dadurch erklären, daß obengenannte Umsetzung an der Wand im Glasapparat rascher vor sich geht als im Quarzapparat.

Es sei hier noch daran erinnert, daß Smits und Rutgers[1]) fanden, daß erst oberhalb 400° C eine merkbare Abnahme des Dampfdruckes stattfand. Die Erklärung dieser scheinbaren Diskrepanz liegt darin, daß, wenn bei der Dampfdruckmessung von einer großen Menge

[1]) Smits und Rutgers, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2573.

der flüchtigen Form ausgegangen wird, wie das bei den früheren Versuchen der Fall war, die Anfangstemperatur der Umsetzung nicht gefunden werden kann. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß man dazu kleine Quantitäten benutzen muß. Bei größeren Quantitäten ist auch bei höheren Temperaturen noch lange eine genügende Menge des nicht umgewandelten Stoffes anwesend, um das Gasvolumen mit dem Dampf der flüchtigen Form zu sättigen.

II. Geschwindigkeitsmessungen der Umsetzung Dampf → Fest.

Es wurde die Druckabnahme des Dampfes, der, bezüglich der wenig flüchtigen Form übersättigt, aber bezüglich der flüchtigen Form ungesättigt war, mit Hilfe von Glas- und Quarzindikatoren verfolgt. Für nähere Einzelheiten in bezug auf die Apparatur, die Herstellung des im trockenen Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyds und die Einfüllung in den Apparat, die ebenfalls in diesem Gasstrom geschah, sei auf die erste Abhandlung, P_2O_5 betreffend[1]), hingewiesen. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden in einem stark gerührten Bade eines geschmolzenen $KNO_3 - NaNO_2$-Gemisches vorgenommen. Die Messung der Temperatur geschah mit einem geeichten Platinwiderstandsthermometer von der in unserm Laboratorium ausgearbeiteten Konstruktion. Das Thermometer war in ein kupfernes Schutzrohr eingeschlossen. Die Genauigkeit der Druckbestimmung betrug 0·05 bis 0·10 cm *Hg*.

Tabelle 2. Beispiel einer Geschwindigkeitsmessung.
Glasapparat. Temperatur 442°.

Zeit Min.	Druck korrigiert[2]) cm *Hg*	$k \cdot 10^3$
0	32·1	
30	28·3	4·19
63	24·7	4·16
125	19·5	3·98
164	17·0	3·86
219	14·4	3·66
268	12·6	3·50

Es kann, obwohl das Resultat einen schwach abfallenden Wert für die Reaktionskonstante gibt, als feststehend angesehen werden, daß die Reaktion erster Ordnung ist, eine Folgerung, die noch gestützt

[1]) Loc. cit. [2]) Der Dampfdruck der stabilen Mod. beträgt bei derselben Temperatur 1·4 cm, und deshalb wurde von dem abgelesenen Druck 1·4 cm abgezogen.

wird durch den Umstand, daß bei Messungsreihen mit einem fünffach höheren Anfangsdruck eine praktisch gleiche Geschwindigkeitskonstante gefunden wurde.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten bei Anwendung von Glas- und Quarzapparaten mit einer Wandoberfläche von 300 cm².

Glasapparat Temp. (° C)	$k \cdot 10^3$	Quarzapparat Temp. (° C)	$k \cdot 10^3$
357	0·45	437	0·7
414	1·8	442	0·8
442	3·9	484	1·2

Obwohl die Reaktionskonstanten nicht genau zu bestimmen sind, wegen des allmählichen Abfalles derselben mit der Zeit, ist eine Betrachtung der Ergebnisse in der Tabelle 3 doch sehr lehrreich.

Es ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten in den Glas- und in den Quarzapparaten; es verläuft nämlich die Umsetzung des Dampfes der metastabilen in die stabile Form im erstgenannten Apparat bei 442° C ungefähr fünfmal so schnell wie in dem letzteren. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen bestätigen unsere Erklärung der in Tabelle 1 gegebenen Dampfdruckdifferenzen.

III. Indirekte Bestimmung des Dampfdruckes der flüchtigen Form im inneren Gleichgewicht.

Wie aus dem vorangehenden folgt, bestimmt man selbst in Quarzapparaten nicht den Dampfdruck der flüchtigen Form im inneren Gleichgewicht, sondern Dampfdrucke gestörter Zustände. Die Störung tritt ein durch Fortführung des Dampfes, der von der metastabilen Form geliefert wird. Dieser Dampf enthält nämlich mehr von der flüchtigen Pseudokomponente X als die verdampfende metastabile Form, so daß die feste Phase ihre Zusammensetzung nur dann aufrecht erhalten kann, wenn die innere Umsetzung $Y \rightarrow X$ in der festen Phase mit so großer Geschwindigkeit stattfindet, daß eine Vergrößerung der Konzentration der Y-Pseudokomponente verhindert wird. Bei kleineren inneren Umsetzungsgeschwindigkeiten in der festen Phase wird diese während der Verdampfung reicher an der weniger flüchtigen Y-Pseudokomponente werden, und der so entstandene gestörte Zustand wird einen kleineren Dampfdruck zeigen. Es leuchtet ein, daß je rascher der Dampf durch Umsetzung

an der Wand fortgeführt wird, desto größer die Störung und desto größer die Dampfdruckerniedrigung der flüchtigen Form sein wird.

Im Glasapparat ist die genannte Umsetzungsgeschwindigkeit größer als im Quarzapparat und demzufolge ist der Dampfdruck, der auch im Quarzapparat ein wenig erniedrigt sein kann, im Glasapparat am niedrigsten.

Was die stattfindende Reaktion anbelangt, so ist diese wahrscheinlich ausschließlich eine Wandreaktion und die gemessene Geschwindigkeit eine Diffusionsgeschwindigkeit, welche nach der Formel einer monomolekularen Reaktion verläuft. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante ist dann der zunehmenden Bedeckung der Wand zuzuschreiben.

Was den Reaktionsmechanismus an der Wand betrifft, so können wir uns diesen nun auf folgende Weise vorstellen: In der die Wand berührenden Gasschicht setzt sich die Pseudokomponente X in Y um, und es bildet sich an der Wand eine Y-reiche Mischkristallphase. Wenn diese Mischkristallphase im inneren Gleichgewicht wäre, würde man sagen können, daß die ausgeschiedene feste Phase die stabile Modifikation ist. Weil aber die Einstellung des inneren Gleichgewichtes in der wenig flüchtigen Form des P_2O_5 in dem untersuchten Temperaturgebiet sehr langsam stattfindet, wird die abgeschiedene Y-reiche Mischkristallphase wahrscheinlich zwar noch nicht im inneren Gleichgewicht sein, aber wohl einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen.

In derselben Weise, wie es bei As_2O_3 mit gutem Erfolg ausgeführt wurde, untersuchten wir auch hier, ob eine schnelle partielle Destillation im geschlossenen Apparat zu anomal hohen Drucken führte; das konnte hier aber nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Vermutlich wegen der Störung, die durch Verdampfung des flüchtigen Destillats hervorgerufen wird.

An dieser Stelle wollen wir noch zeigen, welchen Dampfdruck man bei einer bestimmten Temperatur finden würde, wenn die flüchtige Form durch die fortwährende Verdampfung nicht gestört würde.

Dazu gehen wir aus von der Beziehung

$$\Delta p / p = k_0 / k_c ,$$

worin p = Dampfdruck des flüchtigen metastabilen Zustandes in innerem Gleichgewicht,

Δp = Dampfdruckerniedrigung durch Störung,

k_0 = Geschwindigkeitskonstante der Bildung der stabilen Form,

k_c = Geschwindigkeitskonstante der Kondensation (bzw. Verdampfung).

Nimmt man nun die Resultate von 357° C, so kann man, weil bei 357° für die Differenz $\Delta p_{Glas} - \Delta p_{Quarz} = 1{\cdot}7$ cm Hg und für das Verhältnis $k_{0\,Glas}/k_{0\,Quarz} = 5$ gefunden wurde, berechnen, was der Dampfdruck der flüchtigen Form von P_2O_5 sein würde, wenn die Störung ausgeblieben wäre. Man findet auf diese Weise z. B. $\Delta p_{Quarz} = 0{\cdot}42$, so daß der Dampfdruck der flüchtigen Form im inneren Gleichgewicht, bei 357° C, $74{\cdot}3 + 0{\cdot}42 = \mathbf{74{\cdot}72}$ cm Hg sein würde. — Weiter berechnet man dann aus obenstehender Gleichung die Größe k_c zu $16 \cdot 10^{-3}$. Bedenkt man, daß $k_{0\,Glas} = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde, so sieht man, daß $k_c = 40\, k_{0\,Glas}$ ist[1]).

Daß diese Betrachtungen richtig sind, d. h. daß der zu niedrige Dampfdruck einer Störung des festen Zustandes zuzuschreiben ist, wird sofort deutlich, wenn man einen Augenblick voraussetzt, daß die Erscheinung durch eine Verzögerung der Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes hervorgerufen wird.

Für die Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes bei raschem Temperaturwechsel läßt sich die Beziehung

$$\ln dp/dp_0 = -k_c t$$

ableiten, worin

dp_0 = die gesamte Dampfdruckdifferenz $p_{T_2} - p_{T_1}$

und dp = die Dampfdruckdifferenz für die Zeit t d. h. $p - p_t$.

Nun wurde bei 357° C $p_{Glas} = 72{\cdot}6$ cm Hg gefunden, während die Berechnung des Dampfdruckes unter unärem Verhalten bei dieser Temperatur $p = 74{\cdot}7$ cm Hg lieferte. Man kann jetzt untersuchen, ob diese Dampfdruckdifferenz von $2{\cdot}1$ cm Hg einer verzögerten Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes zugeschrieben werden kann.

Die Zeit, in der sich z. B. $^9/_{10}$ der Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes vollzogen hat, läßt sich für den betreffenden Glasapparat leicht berechnen. Dazu setzen wir voraus, daß die Temperatur von 345° auf 357° C erhöht wird. Wir können dann für $p_{T_2} - p_{T_1}$ schreiben: $72{\cdot}6 - 50{\cdot}9 = 21{\cdot}7$ cm $Hg = dp_0$, während $^9/_{10}$ von dieser Dampfdruckdifferenz für die Zeit

$$t = {^9/_{10}} \cdot (74{\cdot}7 - 72{\cdot}6) \text{ cm } Hg = 1{\cdot}89 \text{ cm } Hg$$

beträgt, so daß

$$t_{^9/_{10}} = \frac{2{\cdot}303 \log 21{\cdot}7/1{\cdot}89}{k_c} = \frac{2{\cdot}4}{16 \cdot 10^{-3}} = 150 \text{ Minuten.}$$

[1]) $k_{0\,Quarz}$ ist bei 357° C nicht bestimmt.

Hieraus folgt also, daß die Annahme einer Verzögerung in der Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes zu Zeiteffekten führt, die auf Grund unserer experimentellen Erfahrung vollkommen ausgeschlossen sind. Die Verzögerung muß also eine Verzögerung in der Einstellung des homogenen inneren Gleichgewichtes sein.

IV. Bemerkungen.

Es sei hier noch auf eine Abhandlung von J. C. Southard und R. A. Nelson[1]) „The Vapor Pressure of Phosphoris Pentoxide" hingewiesen. Diese Autoren arbeiteten mit Indikatoren von Pyrexglas, Jenaer Supremaxglas und von Quarz und konstatierten, daß die Federn von ihrem P_2O_5-Präparat, insbesondere bei höheren Temperaturen, angegriffen wurden, aber die von Pyrex am wenigsten.

In einige Apparate wurde ein inertes Gas eingeführt und der Totaldruck über einer Kapillaren mit Quecksilber gemessen. Diese Methode ist natürlich zu verwerfen, weil der Dampf in den kälteren Teilen sublimiert und das verdampfende P_2O_5 gestört wird. Außerdem befindet sich in dem kälteren Teil des Apparates relativ mehr Gas als in dem wärmeren Teil, wodurch die Korrektion unsicher ist. Dabei mußte ziemlich schnell gemessen werden, weil sich sonst die Kapillare verstopfte. Bei Aufwärmung und Abkühlung wurden denn auch Differenzen im Dampfdruck von „a degree or so" gefunden. Die Mittelwerte, so sagen die Autoren, stimmen ungeachtet dessen mit den mittels Federn ausgeführten Messungen überein. Um den Angriff zu beseitigen, wurden auch noch Messungen ausgeführt mit einer Kugel von Platin, die an Glas angeschmolzen war. Bei den Versuchen dieser Autoren müssen die Indikatoren bei höheren Temperaturen wohl stark angegriffen worden sein, sonst hätten sie ihre Zuflucht nicht zu einer Methode genommen, die so wenig Anspruch auf Genauigkeit machen kann.

Nach unserer Erfahrung können dafür folgende zwei Umstände verantwortlich sein. Erstens sei darauf hingewiesen, daß das P_2O_5 nach der Methode von Finch und Fraser[2]) in einem eisernen Rohr im Sauerstoffstrom bei 800° C destilliert wurde. Diese Methode ist auch von uns ausführlich versucht worden; weil aber das auf diese Weise erhaltene Destillat niemals die gewünschte Reinheit besaß, wurde dann wieder die Destillation des englischen Phosphorpentoxyds (von

[1]) J. C. Southard und R. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 911.
[2]) Finch und Fraser, J. chem. Soc. London **1926**, 117.

Hopkin und Williams, London) in Glas oder Quarzröhren in einen Strom von reinem trockenem Sauerstoff vorgenommen, wobei ein vollkommen reines Produkt erhalten werden kann. Zweitens erfordert das genaue Studium des eigentümlichen Verhaltens von P_2O_5, daß die Apparate im Sauerstoffstrom lange und bis zum Erweichen des Glases ausgeglüht werden. Die geringste Menge Phosphorsäure macht, daß das Glas bei viel niedrigeren Temperaturen angegriffen wird.

Weiter ist zu bemerken, daß man nach partieller Verdampfung nur dann eine Dampfdruckerniedrigung wird konstatieren können, wenn die ganze Masse gestört ist. Auch bei der Destillation kann man Präparate von etwas verschiedenem Dampfdruck erhalten. Bei uniform ausgeführten Destillationen aber können diese Unterschiede wegfallen.

Wie notwendig es ist, bei Untersuchungen wie diesen, sich von den Betrachtungen über die Komplexität der Phasen eines sogenannten einfachen Stoffes leiten zu lassen, spricht wohl am deutlichsten aus folgender Bemerkung. Southard und Mitarbeiter hatten beobachtet, daß der Dampfdruck eines Präparates von der wenig flüchtigen Form bei konstanter Temperatur, in 1 Stunde von 90 auf 110 cm *Hg* stieg. Diese Erscheinung, die so deutlich für die langsame Einstellung des inneren Gleichgewichtes spricht, hat die Autoren ganz verwirrt, denn sie schreiben: „The possibility of such a pressure increase being due to a transition to another form having a higher vaporpressure, is thermodynamically inconceivable.“ Wir können die Autoren vollkommen beruhigen, denn thermodynamisch ist alles in bester Ordnung. Ihre Aussage beweist nur, daß sie die thermodynamischen Konsequenzen der Komplexität nicht kennen, und daß die Resultate des experimentellen Studiums auf diesem Gebiete ihnen unbekannt geblieben sind[1]).

V. Dampfdichtebestimmungen.

Die Dichtebestimmungen des Dampfes der stabilen Modifikation wurden mit einem Quarzapparat ausgeführt. Dazu wurde der Druck des ungesättigten Dampfes bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Nach dem Versuch wurde dann das P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, oder auch in ein Röhrchen destilliert und nach Abschmelzen desselben durch Wägung ermittelt; zur Kontrolle wurde dann noch

[1]) Es kann hier am besten auf das eben erschienene Buch „Die Theorie der Komplexität und der Allotropie“ (Verlag Chemie, Berlin) hingewiesen werden.

mit $NaOH$ titriert. Das Dampfvolumen wurde darauf durch Auswägen mit Wasser festgestellt. Die Messungen konnten in einem elektrisch geheizten Zinnbad nicht über etwa 700° C ausgedehnt werden, weil oberhalb dieser Temperatur eine Reaktion zwischen P_2O_5 und dem Quarz eintrat, wahrscheinlich unter Bildung einer Verbindung.

Bei der Dichtebestimmung des Dampfes der metastabilen Form wurde wegen des Überganges in die stabile feste Phase ein anderer Weg gewählt. An dem Gefäß des Indikators war seitlich ein Rohr mit ein oder zwei kapillaren Einschnürungen angeschmolzen. Nach Füllung des Apparates mit einer solchen Menge P_2O_5, daß, bei der Temperatur der Bestimmung, der Dampf in bezug auf die flüchtige Form ungesättigt war, wurde zuerst während einiger Zeit die Geschwindigkeit der Druckabnahme beobachtet, entsprechend der Bildung der stabilen Phase. Möglichst schnell wurde dann der Apparat so weit aus dem Bade gehoben, daß nur das seitlich angesetzte Rohr mit der Abschmelzstelle aus der Flüssigkeit hervorragte. Mittels eines kalten Luftstromes wurde dann die ganze Menge des dampfförmigen P_2O_5 in das Röhrchen kondensiert, welches dann abgeschmolzen wurde. Eine Druckmessung nach dem Abschmelzen ergab dann, daß die nichtkondensierte Menge Dampf der flüchtigen Form praktisch null war. Aus der Menge des kondensierten P_2O_5, dem Druck und dem Volumen, wurde dann die Dampfdichte bei der Temperatur des Experiments berechnet.

Tabelle 4.

Temp. (° C)	p (cm)	n = Mol.-Gew./P_2O_5	Bemerkungen
	Dichte des Dampfes der stabilen Form.		
602	20·2	2·00	Quarzapparate
602	24·0	2·02	
617	24·5	2·01	
634	25·3	1·99	
627	69·4	2·05	
646	25·6	1·99	
651	37·6	2·00	
650	71·15	2·05	
650	100·0	2·08	
670	38·5	1·995	
674	73·9	2·025	
674	105·6	2·02	
	Dichte des Dampfes der flüchtigen Form.		
363	14·1	2·08	Quarzapparate
361	16·8	2·09	
357	45·9	2·31	Glasapparat

Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, daß sich in der Literatur weniger genaue Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen vorfinden; so fanden TILDEN und BARNETT[1]) bei etwa 1000° C für Mol.-Gew./P_2O_5 etwa den Wert 2·3 und WEST[2]) fand bei etwa 1400° C ungefähr 2·12 bei 1 Atm. Druck. Diese mit dem VICTOR-MEYERschen Luftverdrängungsverfahren bestimmte Dichten sind höchstwahrscheinlich durch Korrosion des Gefäßmaterials (Platin und Glas) zu hoch ausgefallen.

Aus den Ergebnissen unserer noch nicht ganz abgeschlossenen Dampfdichtebestimmungen folgt, daß der ungesättigte Dampf, bei Drucken von 20 bis zu 100 cm *Hg* und bei Temperaturen von 600° bis 675° C beinahe ausschließlich aus Doppelmolekülen besteht, obwohl der Druckeinfluß schon merkbar ist, während der in bezug auf die stabile Modifikation übersättigte, aber in bezug auf die flüchtige Form ungesättigte Dampf bei praktisch derselben Temperatur von 360° C, aber bei zunehmendem Druck von 14 bis zu 46 cm *Hg* eine deutliche zunehmende Assoziation zeigt, welche wahrscheinlich auf die Bildung von Vierermolekülen hinweist.

Die Pseudokomponenten werden sich stark in Flüchtigkeit voneinander unterscheiden und die am wenigst flüchtige wird wahrscheinlich ein hohes Polymeres der flüchtigsten Pseudokomponente sein.

---

[1]) TILDEN und BARNETT, J. chem. Soc. London **69** (1896) 154. [2]) WEST, J. chem. Soc. London **81** (1902) 928.

Amsterdam, Labor. für allgem. und anorgan. Chemie der Universität.

Die Komplexität des Aluminiumchlorids.

Von

A. Smits und **J. L. Meijering.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 38.)

Bei dem reinen, sehr trocknen Aluminiumchlorid gelingt es, durch partielle Sublimation Rückstände mit viel (bis zu 50%) zu niedrigem Dampfdruck zu bekommen. Diese Reste, die gestörte Zustände sind, fangen in Übereinstimmung mit dem anormal niedrigen Dampfdruck erst oberhalb der unären Tripelpunktstemperatur zu schmelzen an.

Die gestörten Zustände bleiben bei konstanter Temperatur nicht ungeändert, denn der Dampfdruck nimmt nach langem Warten wieder mit abnehmender Geschwindigkeit zu, was auf eine langsame Aufhebung der Störung hinweist.

Aus diesem Verhalten folgt, daß die festen Phasen des Aluminiumchlorids sich wie Mischkristallphasen von wenigstens zwei Pseudokomponenten verhalten, die in der Flüchtigkeit stark voneinander verschieden sind und sich langsam ineinander umsetzen. Infolgedessen wird nach partieller Absublimation ein Rest erhalten, der anomal reich an der weniger flüchtigen Y-Pseudokomponente ist und deshalb einen zu niedrigen Dampfdruck besitzt. Durch langsame innere Umwandlung, wobei die Y-Pseudokomponente sich in die flüchtigere X-Pseudokomponente umsetzt, ändert die Zusammensetzung sich wieder in der Richtung des inneren Gleichgewichtes und der Dampfdruck steigt.

Aus der Sublimationskurve und der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit wurde die Lage des Tripelpunktes und die Werte der thermodynamischen Wärmegrößen berechnet.

Aus den Dampfdichtebestimmungen folgte bei 215° und 87 cm *Hg* das Molekulargewicht **271**, während der theoretische Wert für Al_2Cl_6 267 beträgt. Es wurde die Lage des Gleichgewichtes in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bestimmt und die Dissoziationswärme berechnet.

1. Herstellung von reinem Aluminiumchlorid.

Das Aluminiumchlorid wurde aus *Al* (Kahlbaum reinst) und *HCl* hergestellt und wiederholt im Hochvakuum sublimiert. Das erhaltene Produkt, das schneeweiß war, wurde darauf in ein Gefäß mit Diaphragma sublimiert. Die zur Messung des Dampfdruckes benutzten Glasfedermanometer, welche mit einigen kleinen Abschmelzgefäßen versehen waren, wurden durch Sublimation gefüllt.

Als Badflüssigkeit benutzten wir das bei etwa 145° C schmelzende eutektische Gemisch von KNO_3 und $NaNO_2$ und für niedrigere

Temperaturen Öl. Die Temperatur der intensiv gerührten Flüssigkeit wurde mit geeichten Platin-Widerstandsthermometern und Quecksilberthermometern gemessen.

2. Die Bestimmung der unären *P, T*-Figur.

Die normalen Dampfdruckkurven des Aluminiumchlorids wurden mit fünf verschiedenen Apparaten und drei verschiedenen Präparaten festgestellt. Das Resultat ist in Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Nr.	*t* °C	*T* ° abs.	*p* cm *Hg*	$\frac{1000}{T}$	log *p*	Bemerkung	*C*
a	147·6	420·8	7·9	2·3764	0·898	S. + G.	15·156
b	160·3	433·5	18·6	2·3068	1·2695	,,	15·110
c	171·5	444·7	42·0	2·2487	1·6232	,,	15·115
d	171·9	445·1	43·5	2·2467	1·6385	,,	15·119
e	176·3	449·5	58·8	2·2247	1·7694	,,	15·118
f	177·4	450·6	63·6	2·2193	1·8035	,,	15·119
g	188·0	461·2	128·6	2·1682	2·1092	,,	15·118
h	190·9	464·1	155·2	2·1547	2·1909	,,	15·119
i	191·4	464·6	158·6	2·1524	2·2003	,,	15·115
j	189·2	462·4	160·1	2·1626	2·2044	L. + G.	6·681
k	191·9	465·1	169·2	2·1500	2·2284	,,	6·679
l	196·8	470·0	186·8	2·1277	2·2714	,,	6·676
m	197·4	470·6	190·6	2·1250	2·2801	,,	6·679
n	198·7	471·9	196·5	2·1191	2·2934	,,	6·680
o	199·8	473·0	201·2	2·1142	2·3036	,,	6·680
p	202·4	475·6	212·9	2·1026	2·3282	,,	6·681
q	203·8	477·0	218·6	2·0964	2·3396	,,	6·679
r	206·2	479·4	229·3	2·0859	2·3604	,,	6·678
s	208·6	481·8	240·4	2·0775	2·3809	,,	6·677

Die Punkte j und k sind metastabile L. + G.-Punkte.

Unsere Resultate sind mit kleinen Kreisen angegeben, während die Ergebnisse von drei anderen Autoren durch die Zeichen ∨, χ und □ angegeben sind. Wie man sieht, weichen die von FRIEDEL und CRAFTS[1]) gemessenen Siedepunkte (∨) bei verschiedenen Drucken, und die Messungen MAIERS[2]) (χ) stark ab. Die Resultate von W. FISCHER und O. RAHLFS[3]) (□), die nahezu gleichzeitig mit der ersten Veröffentlichung unserer Bestimmungen[4]) publiziert wurden, stimmen dagegen gut mit den unserigen überein. Die Dampfdrucklinie der

[1]) C. FRIEDEL und J. M. CRAFTS, C. R. Acad. Sci. Paris **106** (1888) 1764. [2]) C. C. MAIER, Techn. Paper 360, Bur. of Mines (1925). [3]) W. FISCHER und O. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932) 1. [4]) A. SMITS, J. L. MEIJERING und M. A. KAMERMANS, Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 1327.

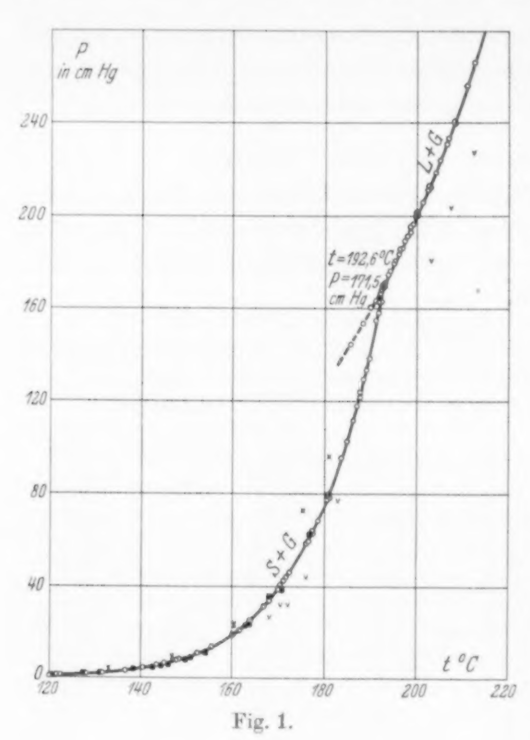


Fig. 1.

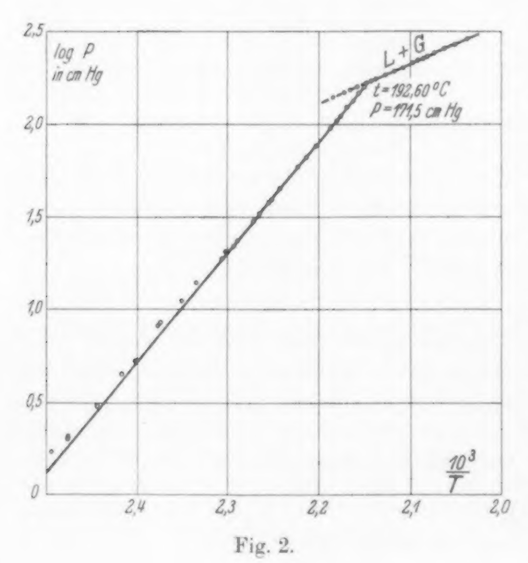


Fig. 2.

Flüssigkeit und den Teil der Sublimationslinie zwischen 171·5 cm (Tripelpunktsdruck) und 62·6 cm haben sie aber nicht gemessen.

Unsere Messungen werden nach der Formel

$$\log p = -Q/2{\cdot}303\,RT + C$$

durch die Gleichungen

$$\log p_{\mathrm{cm}} = -6{\cdot}00 \cdot 10^3/T + 15{\cdot}115$$ für die Kurve Fest | Dampf

und durch

$$\log p_{\mathrm{cm}} = -2{\cdot}07 \cdot 10^3/T + 6{\cdot}678$$ für die Kurve Flüssigkeit | Dampf

wiedergegeben. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, treten bei Temperaturen unterhalb etwa 160° C ($10^3/T = 2{\cdot}31$) merkliche Abweichungen von der die obenstehende Gleichung wiedergebende $\log p, 1/T$-Linie auf. Die Erklärung wird später gegeben werden.

Aus obenstehenden Gleichungen berechnen sich: der Sublimationspunkt bei 1 Atm. zu 180·2° C, während Friedel und Crafts 183° fanden; den Tripelpunkt fanden wir bei 192·6° C und 171·5 cm Hg, während

BILTZ und VOIGT[1]) 190° bis 195° und KENDALL, CRITTENDEN und MILLER[2]) 190·2° für den Schmelzpunkt fanden.

Weiter folgt aus unseren Messungen bei Extrapolation für den metastabilen Siedepunkt der Flüssigkeit die Temperatur 159° C. Die aus den experimentellen Daten berechneten Werte für die thermodynamischen Wärmegrößen sind folgende: die molekulare Sublimationswärme $Q_{sg} = 27·4$ kcal, die molekulare Verdampfungswärme der Flüssigkeit $Q_{lg} = 9·5$ kcal, die molekulare Schmelzwärme $Q_{sl} = 17·9$ kcal.

FISCHER und RAHLFS (loc. cit.) berechnen aus ihren Messungen für Q_{sg} den Wert 27·0 kcal.

Direkt calorimetrisch fand W. FISCHER[3]) die Schmelzwärme zu $2 \cdot 8·5 = 17·0$ kcal pro Mol Al_2Cl_6.

Unsere Gleichungen ergeben weiter für die molekulare Sublimationsentropie den Wert = 60, der extrem groß ist und für die Verdampfungsentropie der Flüssigkeit den ungefähr normalen TROUTONschen Wert = 22.

Wir haben keine Andeutung einer zweiten Modifikation des Aluminiumchlorids gefunden. Bei der von Mrs. WOOSTER[4]) beschriebenen gelben Modifikation handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein unreines Präparat.

3. Dampfdichtebestimmungen.

Wie bekannt, stimmt die Dampfdichte des Aluminiumchlorids in der Nähe der Sättigung mit der Formel Al_2Cl_6 überein. Wir fanden bei 87 cm Hg und 215° C durch Messung des Druckes des ungesättigten Dampfes, Bestimmung des Volumens des Glasfedermanometers und der Menge Aluminiumchlorid das Molekulargewicht 271, während der theoretische Wert für $Al_2Cl_6 = 267$ ist.

4. Der Einfluß der Temperatur auf die Lage des inneren Gleichgewichts $Al_2Cl_6 \rightleftarrows 2\,AlCl_3$ im Gasraum.

Dieser wurde gemessen durch Druckbestimmungen mit derselben Füllung bei verschiedenen Temperaturen und auch bei etwa 550° abs., wo die Dissoziation sehr gering ist und noch keine Abweichungen vom BOYLE-GAY-LUSSACschen Gesetz zu befürchten sind.

[1]) W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 39. [2]) J. KENDALL, E. D. CRITTENDEN und H. K. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 963. [3]) W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 332. [4]) N. WOOSTER, Z. Kristallogr. **90** (1935) 562.

Fischer und Rahlfs[1]) maßen die Drucke mit einem Quarz-Isoteniskop mit Zinn als Manometerflüssigkeit. Bei Temperaturen oberhalb 400° C trat eine Reaktion zwischen $AlCl_3$ und der Quarzwand ein, wobei $SiCl_4$ und Oxychloride entstanden, die bei Zimmertemperatur einen Restdruck von etwa 5 mm verursachten. Das von uns benutzte Glasfedermanometer (aus Jenaer Geräteglas) zeigte, nach Erhitzen auf 543° C, überhaupt keinen Restdruck. Die drei ersten Kolumnen von Tabelle 2 geben die erhaltenen Resultate. In der dritten Kolumne findet man den Dissoziationsgrad. Nach den ersten vier Messungen war durch Abschmelzen eines Gefäßes das Volumen verkleinert.

Bei der Bestimmung bei 816° abs. hatte offenbar doch eine geringe Reaktion (anderer Art als die obenerwähnte, vielleicht Austausch von Al mit Alkali aus der Glaswand?) stattgefunden; für die Berechnung wurde für 550° $p = 111{\cdot}5$ mm genommen. Aus den gegebenen Daten ist nach der Formel $K_p = p^{n-1} x^n/(1-x)$, worin $n = 2$, $\log K_p$ berechnet. Die Resultate sind in der Kolumne 4 der Tabelle 2 angegeben.

Die Extrapolation der vorläufigen $\log K$, $1/T$-Linie lieferte eine Dissoziation bei 560° und 550° von etwa $1^1/_2$%. Die damit korrigierten Werte findet man in der Tabelle 2.

Tabelle 2.

T ° abs.	p mm Hg	Dissoziations-grad $\alpha = x$	$\log K_p$	$\frac{1000}{T}$
560	105			
669	138	0·119	0·899	1·495
711	157	0·1975	1·406	1·406
761	186·5	0·329	1·957	1·314
550	112			
816	244	0·495	2·500	1·225
550	111			
550	111			
692	157·5	0·143	1·119	1·445
731	179	0·230	1·602	1·368
550	111			

Eine erneute Extrapolation der definitiven $\log K_p$, $1/T$-Linie (Fig. 3) zeigte, daß eine weitere Korrektion überflüssig war. Die Übereinstimmung der Resultate von Fischer und Rahlfs mit den

[1]) W. Fischer und O. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932) 1.

in Tabelle 2 gegebenen ist befriedigend, wobei bemerkt werden muß, daß bei den niedrigen Temperaturen, wo die Dissoziation gering ist, ein kleiner Fehler in p einen großen Fehler in $\log K_p$ zur Folge hat. So entspricht z. B. die Abweichung unseres niedrigsten Meßpunktes von der ausgezogenen Linie in Fig. 3 einem Fehler in p von weniger als 1 mm.

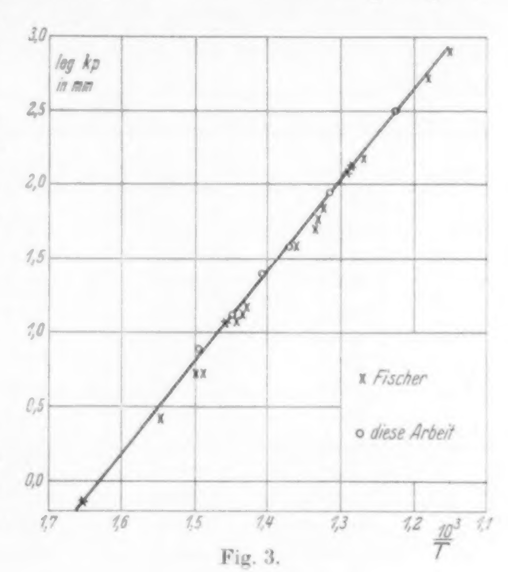


Fig. 3.

Wir finden für die Dissoziation folgende Beziehung:

$$\log K_{p\,\mathrm{mm}} = -6{\cdot}15\ 10^3/T + 10{\cdot}03.$$

Hieraus berechnet sich die Dissoziationswärme von 1 Grammolekül Al_2Cl_6 zu 28 kcal. FISCHER u. RAHLFS (loc. cit.) fanden 29 kcal.

5. Messungen, welche die Komplexität des Aluminumchlorids beweisen.

a) Anormal niedrige Dampfdrucke.

Ebenso wie bei SO_3[1], P[2]) und As_2O_3[3]) gelang es, festzustellen, daß die feste Phase des Aluminiumchlorids sich sehr deutlich wie ein Mischkristall verhält.

Nachdem mit einem Apparat eine Reihe Messungen der unären Dampfdrucke ausgeführt worden waren, wurde ein Teil des Inhalts absublimiert. Das Destillat wurde durch Abschmelzen des Kondensationsgefäßes entfernt, und eine Reihe Dampfdrucke des Restes gemessen. Diese waren dann immer (bei nicht zu kleinen Meßdrucken) bedeutend niedriger als die unäre Sublimationslinie. Die Tabelle 3 enthält die Meßreihe, die nach dem erstmaligen Absublimieren beim ersten Apparat erhalten wurde. Der Druck wurde, ebenso wie bei den Messungen der unären Drucke, erst nach 20 Minuten Temperaturkonstanz (zum erstenmal) abgelesen. Die Tabelle zeigt, daß

[1]) Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 431. Siehe „Die Theorie der Komplexität usw." Verlag Chemie 1938. [2]) Z. physik. Chem. **91** (1916) 249. [3]) Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 1141, 1218.

die „Effekte" $p-p'$ anfangs sehr klein sind, danach aber bei Temperaturerhöhung sowohl absolut als prozentuell wachsen, um dann bei konstanter Temperatur mit der Zeit wieder abzunehmen. Man braucht sich offenbar gar nicht zu beeilen, um zu niedrige Drucke zu finden.

Tabelle 3.

Nr.	t °C	$p'_{\text{fest (gestört)}}$ cm Hg	$p_{\text{fest (inn. Gl.)}}$ cm Hg	$p-p'$ cm Hg	Zeit
a	145·7	6·4	6·4	0	13^h
b	155·6	13·2	13·8	0·6	$13^h 50^m$
c	169·1	32·3	35·5	3·2	$14^h 35^m$
d	180·1	64·4	75·2	10·8	$15^h 20^m$
e	180·1	66·0	75·2	9·2	$15^h 30^m$
f	180·1	66·9	75·2	8·3	$15^h 40^m$
g	180·1	67·7	75·2	7·5	$16^h 00^m$
h	180·1	68·6	75·2	6·6	$16^h 20^m$
i	188·1	107·6	127·5	19·9	$18^h 15^m$
j	188·1	107·0	127·5	19·6	$18^h 25^m$
k	188·1	109·5	127·5	18·0	$18^h 45^m$
l	195·4	140·8	204·6[1])	63·8	$19^h 25^m$
m	195·4	145·2	204·6[1])	59·4	$19^h 35^m$
n	195·4	148·6	204·6[1])	56·0	$19^h 45^m$
o	195·4	152·6	204·6[1])	52·0	$20^h 00^m$
p	195·4	155·0	204·6[1])	49·6	$20^h 13^m$
q	206·7	228·2	231·2[2])	3·0	22^h
r	192·8	172·1	172·0	0·1 (+)	0^h
s	176·4	62·4	58·8	3·6 (+)	4^h

Das gefundene Verhalten ist an Hand der Theorie der Komplexität[3]) in einfacher Weise zu erklären durch die Annahme, daß das $AlCl_3$ einen Mischkristall zweier Pseudokomponenten verschiedener Flüchtigkeit darstellt. Bei der partiellen Sublimation wird der Rest ärmer an der flüchtigsten Pseudokomponente werden, als dem inneren Gleichgewicht entspricht.

Daß wir es hier nicht mit einer einfachen „langsamen Verdampfung" zu tun haben, wie W. Fischer[4]) unsere Ergebnisse erklären will, zeigen die Bestimmungen l bis p (Tabelle 3) bei der Temperatur 195·4° C, die 2·8° höher war als die unäre Schmelztemperatur (192·6° C) und bei der doch der Stoff noch fest war!

[1]) Extrapoliert. [2]) Dampf ungesättigt. [3]) A. Smits, Die Theorie der Komplexität. 1938. [4]) W. Fischer und O. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932) 1.

Nach 1 Stunde war der Tripelpunktsdruck noch lange nicht erreicht. Es hatte sich also in der Tat noch keine Spur Flüssigkeit gebildet. Wichtig ist hierbei folgende Beobachtung: Es wurden Messungen ausgeführt mit kleineren, in einem großen Becherglas stehenden Apparaten, bei denen das $AlCl_3$ gut beobachtet werden konnte. Wenn man hierbei die Temperatur eines solchen Zustandes von zu niedrigem Dampfdruck über die Tripelpunktstemperatur steigen läßt, so steigt beim Auftreten der ersten Spur von Flüssigkeit der Druck im Apparat schnell bis zur Dampfdrucklinie der Flüssigkeit an, ebenso wie das bei SO_3 gefunden wurde[1]). Der Destillationsrest mit anomal niedrigem Dampfdruck hat also einen erhöhten Schmelzpunkt, und das läßt sich mit der Annahme FISCHERS natürlich nicht erklären.

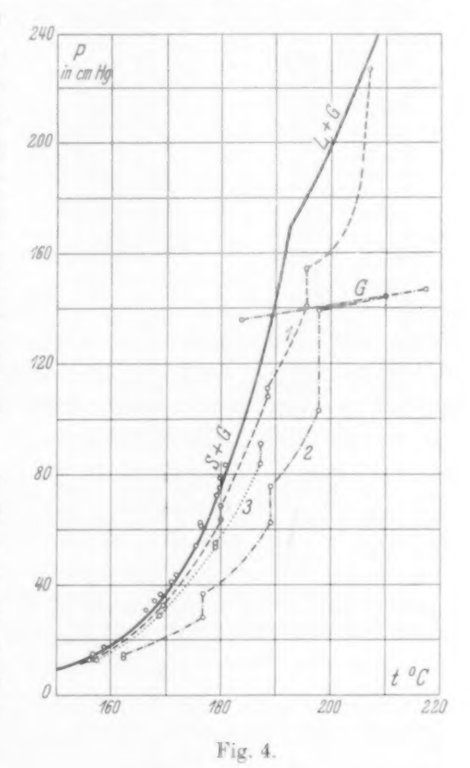


Fig. 4.

Die Flüssigkeitslinie konnte aber in unserem Versuch *q* bei 206·7° nicht ganz erreicht werden, weil der Dampf bei dieser Temperatur eben ungesättigt wurde. In Fig. 4 sind die hier beschriebenen Resultate mittels der gebrochenen Linie 1 angegeben. Die folgende Bestimmung, *r* in Tabelle 3, gab den normalen Wert. Beim Abkühlen der Flüssigkeit trat, wie immer, eine beträchtliche Unterkühlung ein, wonach der Dampfdruck der festen Phase merklich zu hoch gefunden wurde, wie Versuch *s* zeigt. Nach Abkühlung wurde der Apparat aus dem Bade genommen. Ein paar Tage später wurde wieder ein Teil, etwa die Hälfte, des Aluminiumchlorids absublimiert; das Resultat der darauffolgenden Meßreihe ist in der Tabelle 4 und durch die Linie 2 in Fig. 4 wiedergegeben.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 4.

Nr.	t °C	$p'_{\text{fest (gestört)}}$ cm Hg	$p_{\text{fest (inn. Gl.)}}$ cm Hg	$p - p'$ cm Hg	Zeit
a	162·7	13·9	22·3	8·4	15h 40m
b	162·7	14·5	22·3	7·8	15h 50m
c	177·4	30·4	63·0	32·6	16h 26m
d	177·4	36·5	63·0	26·5	16h 41m
e	189·3	64·5	138·0	73·5	17h 30m
f	189·3	75·7	138·0	62·3	17h 55m
g	197·6	104·9	235[1])	130·1	18h 31m
h	197·6	109·7	235	125·3	18h 39m
i	197·6	112·9	235	122·1	18h 46m
j	197·6	116·7	235	118·3	18h 57m
k	197·6	119·7	235	115·3	19h 08m
l	197·6	122·3	235	112·7	19h 19m
m	197·6	126·9	235	108·1	19h 45m
n	197·6	129·9	235	105·1	20h 07m
o	197·6	132·7	235	102·3	20h 29m
p	197·6	134·6	235	100·4	22h 00m
q	197·6	135·9	235	99·1	22h 40m
r	197·6	136·3	235	98·7	22h 50m
s	197·6	137·3	235	97·7	23h 40m
t	197·6	139·2	235	95·8	2h 15m
u	209·7	145·5	Punkte der Boyle-Gay-Lussac-Kurve		3h 7m
v	216·8	148·3			3h 34m
w	184·0	134·6			4h 30m

Die Effekte waren jetzt noch größer als das vorige Mal und überschritten selbst 50%. Dementsprechend war die Druckzunahme mit der Zeit schneller.

Die Menge $AlCl_3$ war bei diesen Versuchen zur Erreichung des Tripelpunktdruckes leider nicht ausreichend.

Aus den Punkten g bis t geht hervor, daß der feste Stoff nach $7^3/_4$ Stunden, bei einer Temperatur von 197·6°, also 5° oberhalb der Tripelpunktstemperatur, noch nicht ins innere Gleichgewicht gekommen war. Die Punkte u, v und w liegen auf der Boyle-Gay-Lussac-Kurve. Die Lage von w zeigt, daß bei Abwesenheit der festen Phase der Dampf stark übersättigt sein kann. Bei weiterer Abkühlung trat schnelle Kondensation ein. Der danach gemessene Druck lag deutlich höher als die Linie für $S+G$ bei innerem Gleichgewicht.

[1]) Die wirkliche Erniedrigung gegenüber dem Dampfdruck des festen Stoffes im inneren Gleichgewicht bei 197·6 (siehe Spalte 5) wurde erhalten durch Vergleich mit dem durch Extrapolation der Sublimationskurve über den Tripelpunkt hinaus bis 197·6° erhaltenen Wert $p_{\text{(inn. Gl.)}} = 235$ cm.

Tabelle 5.

Nr.	t °C	$p'_{\text{fest (gestört)}}$ cm Hg	$p_{\text{fest (inn. Gl.)}}$ cm Hg	$p - p'$ cm Hg	Zeit
a	156·5	13·1	14·5	1·4	$12^h 00^m$
b	168·7	29·2	34·6	5·4	$13^h 00^m$
c	179·3	55·7	71·2	15·5	$13^h 56^m$
d	179·3	56·6	71·2	14·6	$15^h 09^m$
e	186·9	85·2	116·8	31·6	$16^h 21^m$ [1]
f	186·9	86·7	116·8	30·1	$16^h 45^m$
g	186·9	89·1	116·8	27·7	$18^h 01^m$
h	186·9	89·4	116·8	27·4	$18^h 58^m$
i	186·9	89·6	116·8	27·2	$19^h 46^m$
j	186·9	90·9	116·8	25·9	$2^h 46^m$ [2]
k	186·9	91·3	116·8	25·5	$4^h 47^m$
l	186·9	91·6	116·8	25·2	$8^h 03^m$
m	186·9	92·0	116·8	24·8	$11^h 10^m$
n	186·9	92·2	116·8	24·6	$16^h 00^m$
o	186·9	92·4	116·8	24·4	$1^h 00^m$ [3]
q	186·9	92·5	116·8	24·3	$7^h 00^m$
p	186·9	93·2	116·8	23·6	$13^h 00^m$

Einige Tage später wurde, ohne aufs neue einen Teil abzusublimieren, wieder gemessen, mit dem Resultat, das in Tabelle 5 wiedergegeben ist. Obwohl also nicht nochmals ein Teil des Chlorids absublimiert war, fanden wir doch noch Effekte, aber kleiner als zuvor (siehe auch Fig. 4). Auch bei Messungen mit einem anderen Apparat hat es sich gezeigt, daß, wenn verhältnismäßig wenig $AlCl_3$ (auf das Volumen bezogen) anwesend ist, die zur Druckeinstellung nötige Verdampfung eine deutliche Störung des Restes verursacht. Bei der vorigen Meßreihe waren die Effekte selbstverständlich größer, weil damals das Präparat durch partielle Abdestillation schon von vornherein gestört worden war.

Bei 186·9° wurde sehr lange gewartet. Der unäre Dampfdruck bei dieser Temperatur lag noch etwa 20 cm unterhalb des mit der anwesenden Menge $AlCl_3$ erreichbaren Druckes, so daß eine genügende Menge fester Stoff vorhanden war. Da die Temperatur mehr als 10° niedriger war als bei den Punkten g bis t der Tabelle 4 und auch die prozentuale Abweichung von dem unären Druck viel kleiner war als dort, konnte man hier eine äußerst langsame Drucksteigerung erwarten. In der Tat war p nach 44 Stunden noch 23·6 cm zu niedrig. (Weitere Beobachtungen wurden dann durch einen Zwischenfall, bei dem die Glasfeder zerbrach, unmöglich.)

[1] Mittwoch. [2] Donnerstag. [3] Freitag.

Diese geringe Geschwindigkeit und die Tatsache, daß diese viel schneller als exponentiell abnimmt, zeigen deutlich, daß es sich hier nicht um einen einfachen Verdampfungsvorgang handelt.

Neben der eigentlichen inneren Gleichgewichtseinstellung zwischen den Pseudokomponenten spielt die Diffusion in der festen Phase ohne Zweifel eine sehr wichtige Rolle. Im Innern werden die Kristalle reicher an der flüchtigsten Komponente sein als an der Oberfläche. Im Apparat können, wie wir sehen werden, Kristallmassen verschiedener Flüchtigkeit lange Zeit nebeneinander bestehen bleiben; die flüchtigste Quantität bestimmt den Druck. Es leuchtet ein, daß die zur Drucksteigerung benötigte Verdampfung den Druck-Zeit-Verlauf noch verwickelter macht.

Mit fünf anderen Apparaten wurden an zwei neuen Präparaten die gefundenen Erscheinungen bestätigt[1]). An zwei Apparaten mit eingeschmolzenen Widerstandsthermometern wurde festgestellt, daß immer schon innerhalb 10 Minuten die Temperatur des Aluminiumchlorids konstant war.

Nach dem Absublimieren blieben die Dampfdruckerniedrigungen niemals aus. Kontrollmeßreihen (nach Schmelzen des Chlorids ausgeführt) ergaben, daß die Störung durch Schmelzen wieder aufgehoben wird.

Wir stellten weiter fest, daß, wenn bei einer Meßreihe der Druck anomal niedrig war, bei Temperaturerniedrigung, wie zu erwarten war, keine Abscheidung einer festen Phase stattfand, bevor die unäre Sublimationslinie geschnitten wurde. Bei darauffolgender Temperaturerhöhung wurden dann aber wieder zu niedrige Drucke gefunden. Wir haben niemals beobachten können, daß ein Aluminiumchlorid mit anomal niedrigem Dampfdruck sich *aus der Dampfphase* absetzte. Das ist in folgender Weise zu verstehen:

Bei der Änderung des heterogenen Gleichgewichtes zwischen Dampf und Fest, durch Temperaturerniedrigung, wird primär eine dünne Schicht flüchtigen Aluminiumchlorids kondensieren. Bei schneller Diffusion in der festen Phase würde die Kristalloberfläche dennoch anomal wenig flüchtig bleiben und die Kondensation weitergehen. Ist die Diffusion jedoch nicht schnell genug, dann wird die flüchtige oberflächliche Schicht, wenn die Temperatur nach der Abkühlung konstant gehalten wird, wieder verdampfen, wenn bei der Abkühlung die Sublimationslinie nicht geschnitten wird.

[1]) Näheres findet man in der Dissertation J. L. Meyering, Amsterdam 1935.

In derselben Weise ist die Tatsache zu erklären, daß Kristallmassen verschiedener Flüchtigkeit lange nebeneinander bestehen bleiben.

b) Anomal hohe Dampfdrucke.

Eine rasche Kondensation des Dampfes liefert ein Sublimat, das, wenigstens zum Teil, einen höheren Dampfdruck hat als der unäre Dampfdruck bei derselben Temperatur. Diese anomal hohen Drucke werden leicht realisiert durch Abkühlung der Flüssigkeit oder des ungesättigten Dampfes. Bei der Flüssigkeit tritt dann eine beträchtliche Unterkühlung auf (meist mehr als 15°); bei der Aufhebung derselben findet ein starkes Aufsieden der Flüssigkeit statt und eine sehr schnelle Kondensation. Die bei Abkühlung gemessenen Punkte der Sublimationslinie lagen unter diesen Umständen bis 10% zu hoch, auch nach längerem Warten (siehe z. B. Tabelle 3, Punkt s).

Auch konnten wir zu hohe Drucke realisieren, indem wir einen Teil des Inhalts eines Apparates schnell nach einer kalten Stelle desselben sublimierten und dann eine Meßreihe ausführten. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß die zur Einstellung des Meßdruckes nötige Verdampfung den Effekt leicht zerstören kann.

Eine sehr interessante Meßreihe enthält die Tabelle 6. Nach einer partiellen Verdampfung war ein Teil des Verdampfungsrestes entfernt. Die Resultate der Dampfdruckmessungen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nr.	t °C	p cm Hg	p in inn. Gl. cm Hg	Δp
a	144·8	6·5	6·2	+ 0·3
b	156·1	14·6	14·2	+ 0·4
c	170·6	41·3	39·6	+ 1·7
d	180·9	84·2	79·2	+ 5·0
e	187·9	117·9	125·8	− 7·9
f	191·7	147·0	162·0	−15·0
g	209·5	229·4	ungesättigt	

Die ersten vier Punkte lagen zu hoch. Hierauf war die anomalflüchtige Substanz offenbar erschöpft, und die Punkte e und f lagen zu niedrig. Bei weiterer Temperaturerhöhung schien der Dampf ungesättigt zu werden, da der Druck nur noch wenig zunahm. Plötzlich aber, bei etwa 210° C, trat eine sehr schnelle Drucksteigerung

von einigen cm *Hg* pro Sekunde auf. Bevor aber die Dampfdrucklinie der Flüssigkeit erreicht war, wurde der Dampf nun wirklich ungesättigt. Diese Meßreihe demonstriert deutlich die Komplexität des Aluminiumchlorids. Wahrscheinlich hat das Schmelzen des zuletzt übriggebliebenen Verdampfungsrestes die plötzliche Drucksteigung hervorgerufen. Bei der darauffolgenden Kontrollreihe waren die Drucke (auch bei 191·4°) wieder innerhalb der Meßgenauigkeit normal.

In der Fig. 4 sind die verschiedenen anomal hohen Drucke ebenfalls eingetragen.

Die auf S. 100 erwähnten Abweichungen der „stabilen" Dampfdrucke unterhalb etwa 160° (Fig. 2) müssen in folgender Weise erklärt werden: Das feste $AlCl_3$ ist immer durch Kondensation entstanden. Weil nun bei niedriger Temperatur die innere Gleichgewichtseinstellung sehr langsam vor sich geht, wird hier auch eine ziemlich langsame Kondensation noch zu schnell sein, und es wird eine Quantität anomal flüchtiges $AlCl_3$ gebildet, die erst bei höheren Temperaturen durch Verdampfung und Umsetzung verschwindet.

Mit den hier beschriebenen Untersuchungen ist das Studium des Aluminiumchlorids natürlich noch nicht beendet. Eine wichtige Ergänzung wird erhalten werden erstens durch Bestimmung der Lösungswärme von stark gestörten Zuständen und von Zuständen im inneren Gleichgewicht in demselben Lösungsmittel und zweitens durch Aufnahme von Raman-Spektren dieser Zustände.

6. Eine mögliche Art der Pseudokomponenten.

Die Kristallstruktur des Aluminiumchlorids wurde im hiesigen Laboratorium von J. A. A. Ketelaar bestimmt[1]). Die *Cl*-Atome bilden eine dichteste Kugelpackung mit rhomboedrischer Symmetrie. In einem Teil der von 6 *Cl*-Atomen umgebenen Zwischenräume sind die *Al*-Atome zu zweien untergebracht, was also auf die Molekülart Al_2Cl_6 hinweist.

Es ist wahrscheinlich, daß das innere Gleichgewicht stark auf der Seite der flüchtigsten *X*-Pseudokomponente liegt, und die gefundene Struktur würde dann die der Pseudokomponente Al_2Cl_6 sein. Es liegt dann ziemlich nahe, anzunehmen, daß die wenig flüchtige *Y*-Pseudokomponente dasselbe *Cl*-Gitter hat, daß aber in den Zwischenräumen die *Al*-Atome sich einzeln befinden. Wir haben dann

[1]) J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237.

eine Struktur analog der des wenig flüchtigen $CrCl_3$, die NOWACKI[1]) auch für $AlCl_3$ erwartete. Die Y-Pseudokomponente würde dann aber in diesem Fall, was wohl eine große Ausnahme sein würde, aus der einfacheren Molekülart $AlCl_3$ bestehen. Der Mischkristall in innerem Gleichgewicht würde also zwei Pseudokomponenten mit einem gemeinschaftlichen Cl-Gitter besitzen. Unglücklicherweise ist die Röntgenanalyse noch nicht imstande, uns darüber zu belehren. Selbst nach partieller Abdestillation konnte kein Unterschied gefunden werden, obwohl dieser bei der Dampfdruckbestimmung so außerordentlich stark zutage trat.

Wenn die hier gegebene Hypothese für die Art der Pseudokomponenten richtig ist, würde die Umsetzung der Pseudokomponenten ineinander und ihre Diffusion in einem Platzwechsel der Al-Atome im Cl-Gitter bestehen.

[1]) W. NOWACKI, Z. Kristallogr. **82** (1932) 355.

Refraktometrische Untersuchung des Systems Natriummolybdat und Mannit in wässeriger Lösung.

Von

G. Spacu und **E. Popper**.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 38.)

Eine refraktometrische Untersuchung einer Mischung von äquimolekularen wässerigen Lösungen von Mannit und Natriummolybdat ergibt für die Temperatur von 22° C die Bildung und die Existenz einer einzigen Verbindung höherer Ordnung: $MoO_4Na_2 \cdot 2C_6H_{14}O_6$.

Im Zusammenhang mit unseren früheren refraktometrischen Untersuchungen[1]) verfolgten wir in der vorliegenden Arbeit die Bildung der Verbindungen höherer Ordnung, welche zwischen Natriummolybdat und Mannit in wässeriger Lösung stattfindet.

Die Untersuchungen von GERNEZ[2]), HONNELAÎTRE[3]) und TANRET[4]) zeigten, daß unter bestimmten Bedingungen zwischen der Molybdänsäure und verschiedenen zuckerartigen Stoffen Verbindungen höherer Ordnung entstehen. Die ersten beiden Verfasser untersuchten diese Bildungen durch physikochemische Messungen. TANRET gelang es sogar, eine zwischen Ammoniummolybdat und Mannit entstandene Verbindung zu isolieren, die er als ein Ammoniummanitomolybdat: $[13\,MoO_3,\ 7\,NH_3,\ 7\,C_6H_{14}O_6 - 6\,H_2O] + 3\,H_2O$ betrachtet. — ZINA SOUBAREW-CHATELAIN[5]) beschreibt eine Methode zur Gewinnung der Manitodimolybdänsäure mit der Formel: $Mo_2O_7H_2 \cdot C_6H_{14}O_6$. Diese würde nicht, wie TANRET glaubt, durch eine Esterifizierungsreaktion entstehen, sondern sie bildet eine Komplexverbindung zwischen Molybdänsäure und Mannit, und die passendste Konstitution wäre: $[Mo_2O_7(HC_6H_{14}O_6)]H$.

HONNELAÎTRE, welcher mit Lösungen von derselben Menge Mannit und immer konzentrierteren von Molybdänsäure arbeitete,

---

[1]) G. SPACU und E. POPPER, Bull. Soc. Scien. Cluj **7** (1934) 400; **8** (1934) 5; Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460; (B) **35** (1937) 223; (B) **30** (1935) 113.
[2]) GERNEZ, C. R. Acad. Sci. Paris **112** (1891) 1360. [3]) HONNELAÎTRE, Ann. Chim. Physique **3** (1925) 54. [4]) TANRET, Bull. Soc. chim. **29** (1921) 678.
[5]) ZINA SOUBAREW-CHATELAIN, C. R. Acad. Sci. Paris **201** (1935) 1390.

kam sowohl durch Messungen der optischen Drehung als auch des p_H zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Das Hinzufügen von Molybdänsäure zu Mannitlösungen führt zur Bildung einer einzigen bestimmten Verbindung.

2. Diese Verbindung ist eine Säure, deren Neutralisierung mit Ammoniak zum TANRETschen Salz führen muß, mit der Formel: $2\,MoO_3 \cdot C_6H_{14}O_6 \cdot NH_3$.

Alle von HONNELAÎTRE angeführten Beweise stützen sich auf die Auslegung der erhaltenen Kurven und auf die Hypothese, nach der die aus der Lösung isolierten Salze die Zusammensetzung besitzen müssen, die dem singulären Punkte der Mischungskurve entspricht.

Es ist zu bemerken, daß manchmal Lösungen, deren Eigenschaften mit Hilfe des Prinzips der stetigen Veränderung das Vorhandensein eines Salzes mit einer bestimmten Zusammensetzung anzeigen, zur Abscheidung von Salzen anderer Zusammensetzung im kristallisierten Zustande führen. Die Abkühlung aber von konzentrierten Lösungen (0·2 Mol/g $MoO_3 \cdot H_2O$ und 0·1 Mol/g Mannit in 500 cm³) erlaubt eine gute Darstellung der Verbindung, für welche die Analyse folgende Zusammensetzung ergab: $Mo_2O_7H_2 \cdot C_6H_{14}O_6 \cdot H_2O$; das steht also in Übereinstimmung mit HONNELAÎTREs physikochemischen Ergebnissen. Die Mannito-Dimolybdänsäure ist daher eine Komplexverbindung.

In der vorliegenden Arbeit haben wir auch auf refraktometrischem Wege die Bildung und Existenz der Verbindungen höherer Ordnung in wässeriger Lösung, welche durch die Mischung von Natriummolybdat und Mannit entstehen, untersucht.

Sowohl die Methodik als auch die in dieser Untersuchung benutzte Apparatur ist dieselbe, wie die von uns in unseren vorherigen Veröffentlichungen beschriebenen, so daß wir nicht mehr darauf einzugehen brauchen.

Die Untersuchung wurde bei einer Temperatur von 22° C ausgeführt, und als Lichtquelle wurde das gelbe Heliumlicht benutzt.

In unseren Versuchen haben wir zuerst die Molybdänsäure $MoO_3 \cdot H_2O$ benutzt, aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnten wir keine konzentriertere Lösung als 1·107% herstellen, d. h. etwas weniger konzentriert als 0·1 mol. Die für diese Lösung bestimmten physikochemischen Konstanten stimmen sehr gut überein mit den von ROSENHEIM und BESTHEIM[1]) erhaltenen. Die von uns erhaltene

[1]) ROSENHEIM und BESTHEIM, Z. anorg. allg. Ch. **34** (1903) 427.

Molekularrefraktion ist 16·186. Da aber die Mischung mit der Mannitlösung eine äquimolekulare sein muß, mußte diese Mannitlösung auch so wenig konzentriert sein. Aber wegen der zu kleinen Konzentrationen der Lösungen lagen die Abweichungen der refraktometrischen Bestimmungen in dem experimentellen Fehlerbereich, so daß wir keine Schlußfolgerungen daraus ziehen konnten.

Aus diesem Grunde haben wir diese Untersuchung wiederholt mit Natriummolybdat, dessen Löslichkeit viel größer ist, so daß wir zu äquimolekularen Mischungslösungen von nahezu molarer Konzentration gelangen konnten.

Wir geben in den folgenden Tabellen die Werte der Dichte (D_4^{22}), der Brechungsindices (n_{He}^{22}), der spezifischen (R_{sp}) und Molekularrefraktion (MR), für Mannit- und Natriummolybdatlösungen für verschiedene Konzentrationen und erhalten so für beide Fälle die den Variationen des Brechungsindices mit der Konzentration entsprechenden Kurven für die Lösungen dieser beiden Verbindungen.

Die Konzentration der Mannitlösung wurde durch genaue Wägung bestimmt, diejenige der Natriummolybdatlösung gravimetrisch.

Tabelle 1. Mannit ($MG = 182·11$) in Wasser.

$Cg\%$	d_4^{22}	n_{He}^{22}	R_{sp}	MR
15·346	1·05344	1·35540	0·2124	38·675
14·219	1·04906	1·35362	0·2124	38·673
14·086	1·04866	1·35342	0·2122	38·638
12·141	1·04136	1·35041	0·2120	38·607
11·077	—	1·34890	—	—
10·953	—	1·34878	—	—
9·945	—	1·34714	—	—
8·447	—	1·34493	—	—
8·202	—	1·34454	—	—
6·193	—	1·34157	—	—
4·845	—	1·33949	—	—
4·449	—	1·33897	—	—
3·128	—	1·33705	—	—
2·093	—	1·33552	—	—
1·699	—	1·33491	—	—
1·398	—	1·33449	—	—
1·105	—	1·33407	—	—
0·900	—	1·33377	—	—
0·700	—	1·33352	—	—
0·391	—	1·33306	—	—
0·200	—	1·33385	—	—
6·994	1·02252	1·34270	0·2108	38·400
1·430	1·00164	1·33454	0·2120	38·607
0·000	0·99780	1·33254	—	—

Tabelle 2. Natriummolybdat ($MG = 206·0$) in Wasser.

$Cg\%$	$d_4^{22°}$	$n_{He}^{22°}$	R_{sp}	MR
19·139	1·18264	1·36862	0·1250	25·754
17·833	1·16712	1·36564	0·1255	25·845
16·371	—	1·36286	—	—
17·647	—	1·36541	—	—
15·224	—	1·36048	—	—
14·302	—	1·35875	—	—
12·697	—	1·35559	—	—
12·484	—	1·35510	—	—
11·416	—	1·35308	—	—
10·370	—	1·35110	—	—
9·604	—	1·34967	—	—
8·134	—	1·34699	—	—
7·110	—	1·34524	—	—
4·367	—	1·34017	—	—
3·151	—	1·33802	—	—

Die graphische Darstellung der Werte der Brechungsindices gegen die Konzentrationen gibt im Falle der Mannitlösung eine gerade Linie, während sie für die Natriummolybdatlösung einen sehrkleinen Inflexionspunkt in ihrem Gang aufweist. Der erste Fall ist charakteristisch für die organischen Verbindungen, welche keine Dissoziation oder Hydratation in wässeriger Lösung erfahren.

Tabelle 3. Äquimolekulare Mischung: Mannit 15·425% + MoO_4Na_2 17·833%.

Mannit + MoO_4Na_2 cm³	$n_{He}^{22°}$ exp.	$n_{He}^{22°}$ ber.	$\Delta n \cdot 10^5$
0·1 + 0·9	1·36481	1·36532	51
0·2 + 0·8	1·36384	1·36483	99
0·3 + 0·7	1·36287	1·36413	126
0·4 + 0·6	1·36188	1·36336	148
0·5 + 0·5	1·36089	1·36247	158
0·6 + 0·4	1·35990	1·36154	164
0·65 + 0·35	1·35931	1·36097	166 Max.
0·7 + 0·3	1·35877	1·36032	155
0·8 + 0·2	1·35764	1·35889	125
0·9 + 0·1	1·35653	1·35726	73

$\Delta n \cdot 10^5$
100
100
0
0,5
cm³ 1
MoO_4Na_2 17,833%
Mannit 15,425%

Die Werte der Abweichung der Brechungsindices, die dieser äquimolekularen Mischung bei der Temperatur von 22° C entsprechen, liegen auf einer Kurve, welche ein Maximum für das Verhältnis 0·65 cm³ Mannit zu 0·35 cm³ Natriummolybdat anzeigt, also 2 mol. Mannit zu 1 mol. Natriummolybdat.

Diese Untersuchung zeigt also auf refraktometrischem Wege, daß in wässeriger Lösung bei der oben erwähnten Temperatur und Konzentration eine Verbindung höherer Ordnung von der wahrscheinlichen Formel: $MoO_4Na_2 \cdot 2$ Mannit: $[MoO_4(\text{Man.})_2]Na_2$ existiert.

Cluj (Rumänien), Anorganisch- und Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Studien über Fluorescenzvermögen, Absorptionsspektra und elektrische Leitfähigkeiten an Fluorescein, Rhodamin und Acriflavin in wässerigen Lösungen.

Von

I. C. Ghosh und **S. B. Sengupta.**

Übersetzt von Hans Leichter.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 38.)

An Lösungen von Fluorescein-Kalium und von den salzsauren Salzen von Rhodamin *B* und von Acriflavin werden die Absorptionsspektren in Abhängigkeit von den Konzentrationen aufgenommen, und es wird weiter die Ausbeute an Fluorescenzlicht gemessen in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Zelle, von seiner eigenen Wellenlänge (Fluorescenzspektrum), von der Wellenlänge und der Intensität des erregenden Lichtes und von der Konzentration der Farbstofflösungen. Daneben wird die Äquivalentleitfähigkeit der gleichen Lösungen gemessen.

Die Fluorescenzausbeute — die integrale Summe über die Wellenlängen 480 bis 580 mμ im Verhältnis zur Energie des erregenden Lichtes, wie sie sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorptionen usw. als unabhängig von der Schichtdicke der Zelle ergibt — ist der Wellenlänge des erregenden Lichtes proportional, d. h. sie ist auf Quanten des erregenden Lichtes bezogen konstant. Von den Konzentrationen ist sie bei größeren Verdünnungen unabhängig. Mit zunehmender Konzentration sinkt sie stark ab. Als Grund hierfür kann man nicht desaktivierende Stöße zweiter Art ansehen, sondern man muß annehmen, daß sich bei höheren Konzentrationen zunehmend Micellen bilden, die nicht fluorescieren. Ihr Auftreten findet auch im Rückgang der Äquivalentleitfähigkeit bei höheren Konzentrationen seinen Ausdruck.

1. Einleitung.

Das Verhältnis der Fluorescenzenergie zur absorbierten die Fluorescenz verursachenden Strahlung ist verschiedentlich als Fluorescenzausbeute oder spezifisches Fluorescenzvermögen bezeichnet worden. Wood und Dunoyer[1]) haben gezeigt, daß für die Resonanzstrahlung in verdünnten Dämpfen von Natrium und Quecksilber die Fluorescenzausbeute Eins ist. Im Falle vieler Farbstofflösungen fand Wawilow[2]), daß dieses Verhältnis viel kleiner als Eins ist. Sczeniowski[3]) untersuchte mit einer photoelektrischen Zelle wässerige

[1]) Wood und Dunoyer, La structure de la Matière. 1921. S. 307. [2]) Wawilow, Z. Physik **22** (1924) 266. [3]) Sczeniowski, Bull. Int. Acad. Polonaise **28** (1927).

Lösungen von Natriumfluoresceinat und fand dies Verhältnis zu 0·71. Die Farbstofflösungen können zur Fluorescenzaussendung angeregt werden durch Licht aller Wellenlängen, die kürzer sind als die Fluorescenzbanden (STOKES). Die Beziehung zwischen der spezifischen Anregungsenergie, der pro Einheit absorbierter Strahlung angeregten Fluorescenz und der Wellenlänge des erregenden Lichtes ist ein Problem von bedeutendem Interesse.

EINSTEIN[1]) postulierte auf der Grundlage der Quantentheorie, daß die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion umgekehrt proportional der Frequenz des erregenden Lichtes sein müsse. Bei einer durch quantenhafte Absorption verursachten Fluorescenz müßte daher auch die Ausbeute von der Wellenlänge des anregenden Lichtes abhängig sein. NICHOLS und MERRIT[2]) beobachteten am Eosin und Resorufin eine Abnahme der Ausbeute an Fluorescenzenergie bei kürzeren Wellenlängen, und diese Abnahme schien der Größenordnung nach der Änderung der Größe der Quanten zu entsprechen. WAWILOW[3]) fand, daß im Falle des Fluoresceins die Fluorescenzausbeute eine definierte Proportionalität der wirksamen Energie mit den Wellenlängen im Bereich von 4047 Å bis 2537 Å zeigte, entsprechend einer konstanten Quantenausbeute.

Neuerdings zeigten auch LEWSCHIN[4]), HARRISON und LEIGTHON[5]) und FABRIKANT[6]), daß die Ausbeute unter geeigneten experimentellen Bedingungen der Wellenlänge des erregenden Lichtes proportional ist.

WALTER[7]) beobachtete, daß das spezifische Fluorescenzvermögen von Fluoresceinlösungen mit zunehmender Konzentration innerhalb einer gewissen Grenze konstant blieb und dann plötzlich abfiel. Diese kritische Konzentration beträgt bei WALTER $3 \cdot 10^{-4}$ mg/cm³, dagegen bei LEPINE[8]) und MECKLENBURG und VALENTINER[9]) 10^{-5} mg/cm³. Nach PERRIN[10]) nimmt das Fluorescenzvermögen von Farbstofflösungen exponentiell mit der Konzentrationszunahme ab und kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-k \cdot C},$$

[1]) EINSTEIN, J. de Phys. **8** (1913) 277. [2]) NICHOLS und MERRIT, Physic. Rev. **31** (1910) 381. [3]) WAWILOW, Philos. Mag. **43** (1922) 307. Z. Physik **42** (1927) 311. [4]) LEWSCHIN, J. de chem. Phys. russe **38** (1931) 899. [5]) HARRISON und LEIGHTON, Physic. Rev. **38** (1931) 899. [6]) FABRIKANT, Physik. Z. d. Sowjet-Union (3) **6** (1933) 567. [7]) WALTER, Wied. Ann. **34** (1888) 22. [8]) LEPINE, Ann. Physik **4** (1915) 207. [9]) MECKLENBURG und VALENTINER, Z. Physik **15** (1914) 267. [10]) PERRIN, C. R. Acad. Sci. Paris **178** (1924) 1978.

worin bedeuten: Φ das Fluorescenzvermögen bei der Konzentration C und Φ_0 das maximale Fluorescenzvermögen bei der Konzentration Null.

WAWILOW[1]) dagegen fand, daß seine umfassenden experimentellen Befunde am besten durch folgende abgeänderte Beziehung beschrieben werden konnten:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-k(C - C_0)},$$

worin C_0 die Grenzkonzentration bedeutet, jenseits deren das Fluorescenzvermögen rapide abnimmt. J. BOUCHARD[2]) hat neuerdings den Schluß gezogen, daß die Intensität des Fluorescenzlichtes bei Konzentrationen, für die das Fluorescenzvermögen praktisch das gleiche bleibt, so schwach ist, daß eine genaue Nachprüfung der PERRINschen bzw. WAWILOWschen Gleichung nicht möglich ist.

Die Fluorescenzauslöschung mit zunehmender Konzentration hat man auf verschiedene Weisen zu erklären versucht:

a) Durch Resonanzinduktion[3]).

b) Durch desaktivierende Stöße zweiter Art[4]).

c) Durch Bildung komplexer Micellen[5]).

d) Durch Veränderungen in der elektrolytischen Dissoziation[6]).

Die Absorptionsspektren von fluorescierenden Farbstofflösungen sind in den letzten Jahren von BANOW[7]), SPEAS[8]) und LEWSCHIN[9]) studiert worden. BANOW hat gezeigt, daß die in den Absorptionsbanden bei Zunahme der Konzentration auftretenden Veränderungen denen ähnlich sind, die bei Adsorption von Farbstoffen an Kolloidteilchen beobachtet wurden. LEWSCHIN fand, daß Veränderungen im Absorptionsspektrum bei der Konzentration bemerkbar werden, bei der die Fluorescenzauslöschung beginnt.

Die Frage der molaren Leitfähigkeit und der Überführungszahl von Ionen in solchen Elektrolytlösungen, die zur Bildung von Micellen

---

[1]) WAWILOW, Z. Physik **31** (1925) 750. [2]) J. BOUCHARD, J. Chim. physique **33** (1936) 50. [3]) F. PERRIN, Ann. Chim. Physique **12** (1929) 169; **17** (1932) 283. C. R. Acad. Sci. Paris **178** (1924) 1978, 2252. J. PERRIN, C. R. Acad. Sci. Paris **177** (1923) 469, 612, 665; **184** (1927) 1097. [4]) WAWILOW, Z. Physik **31** (1925) 750. [5]) LEWSCHIN, Z. Physik **43** (1927) 230. BANOW, Z. Physik **58** (1929) 811. [6]) DESHA, SHERILL und HARRISON, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1493. EISENBRAND, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 441. J. BOUCHARD, J. Chim. physique **33** (1936) 50. [7]) BANOW, Z. Physik **58** (1929) 811; **64** (1930) 121. [8]) SPEAS, Physic. Rev. **31** (1928) 569. [9]) LEWSCHIN, Z. Physik **43** (1927) 230.

Anlaß geben können, ist daher von großem Interesse[1]). Viele Farbstoffe gehören in diese Klasse, und ROBINSON[2]) hat kürzlich gezeigt, daß Methylenblau, das bisher als Farbstoff galt, der echte Lösungen bildet, bei Zunahme der Konzentration ein Maximum der molaren Leitfähigkeit aufweist, was auf die Bildung von Ionenmicellen schließen läßt.

2. Ziel der Arbeit.

In der vorliegenden Untersuchung wurden gleichzeitig das Fluorescenzvermögen unter verschiedenen Anregungsbedingungen, die Absorptionsspektra und die molare Leitfähigkeit gewisser Farbstoffe in wässerigen Lösungen sowie die Veränderungen dieser Größen bei wachsenden Konzentrationen der Lösungen untersucht, und es wurde der Versuch unternommen, diese Eigenschaften mit der Deutung unserer experimentellen Befunde in Einklang zu bringen.

3. Versuchsanordnungen.

Die Farbstoffe wurden vor der Verwendung einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Der von ROBINSON[3]) empfohlene Prozeß des Aussalzens wurde als nicht genügend befunden. Fluorescein wurde durch wiederholte Kristallisation aus Essigsäure gereinigt; Rhodamin B aus Aceton und Acriflavin aus wässerigem Alkohol. Die Konzentrationen wurden in g-Mol pro Liter angegeben, wobei als Molekularformeln die im „Color Index" von F. M. ROWE angegebenen benutzt wurden:

1. Fluorescein $C_{20}H_{10}O_5Na_2$.
2. Rhodamin B $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$.
3. Acriflavin $C_{14}H_{14}N_3Cl$.
4. Eosin $C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$ (frei von Aceton).

Für die Bereitung der Lösungen dieser Farbstoffe wurde ein Leitfähigkeitswasser benutzt, das bei 18° C ein Leitvermögen von $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ hatte.

a) Absorptionsspektra.

Die Absorptionsspektra und die Fluorescenzintensität im sichtbaren Gebiet wurden mit einem König-Martens-Spektrophotometer gemessen, das von Schmidt und Haensch speziell für diesen Zweck gebaut war. Es enthielt ein Prisma von sehr hoher Dispersion, das eine leichte Trennung der beiden *Na*-Linien 5890 Å und 5896 Å ermöglichte. Die Wellenlängeneinteilung war auf einer Trommel angebracht, durch deren Drehung jede monochromatische Strahlung ausgeblendet werden konnte.

[1]) ROBINSON und MOILLET, Proc. Roy. Soc. London (A) **143** (1934) 630. LOTTERMOSER und PUSCHELL, Kolloid-Z. **53** (1933) 175. HARTLEY, COLLIE und SAMIS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 795. [2]) ROBINSON, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 245. [3]) ROBINSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **131** (1931) 576, 596.

Der molare Extinktionskoeffizient ε ist gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{\log_{10} \operatorname{tang} \Theta_1 - \log_{10} \operatorname{tang} \Theta_2}{C \cdot d},$$

worin bedeuten: d die Schichtdicke der Küvette in Zentimeter, Θ_1 und Θ_2 die Winkel gleicher Helligkeit für Lösung bzw. reines Lösungsmittel. Die rechteckigen Küvetten wurden aus planparallelen Glasplatten angefertigt, oben mit einem Stöpsel verschließbar. Um Fehler, die sich aus einem eventuellen Versagen des BEERschen Gesetzes ergeben, zu vermeiden, wurde die Dicke der Küvetten zwischen 0·026 cm und 10 cm variiert. Für die Messung der Extinktionskoeffizienten im Ultraviolett wurden ein Sektorenphotometer und ein Quarzspektrograph in der Ausführung von Adam Hilger verwendet.

b) Quantitative Messung der Fluorescenzausbeute durch absolute Photometrie.

Drei Methoden gelangten in dieser Untersuchung zur quantitativen Messung der Fluorescenzausbeute von Farbstofflösungen zur Anwendung.

Methode A, die spektralphotometrische, von WAWILOW[1]) meist benutzt, diente für die Beobachtung der Fluorescenz an konzentrierten Lösungen ($M/1000$ und höher) und zur Feststellung des Einflusses verschiedener Schichtdicken auf die „kritischen Konzentrationen", jenseits deren sich die Ausbeute vermindert. Bei dieser Methode wird das Fluorescenzlicht entgegen der Einfallsrichtung des erregenden Lichtes beobachtet. Das erregende Licht kam von einer punktförmigen Quecksilberquarzlampe L in Fig. 1 a, die in einem Metallmantel eingebaut war, der gegenüber der Lichtquelle ein Fenster W enthielt. Durch eine in passender Weise im Metallmantel angebrachte Quarzlinse l wurde das Licht parallel gemacht. Das parallele Lichtbündel passierte ein Ultraviolettfilter F (Schott u. Gen. U.G. 2 von 1 mm Dicke), eine 1 cm dicke Küvette Cu mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung, und fiel dann auf die Oberfläche der Küvette K, die die Farbstofflösung enthielt. Die rechteckigen mit einem Stöpsel verschließbaren Küvetten, die die fluoreszierende Lösung oder die Filterflüssigkeiten enthielten, waren aus planparallelen Platten von geschmolzenem Quarz angefertigt. Die Quarzlampe war auf der einen Seite des König-Martens-Spektrophotometers aufgestellt. Der Winkel, unter dem das Licht auf die Oberfläche der Küvette einfiel, betrug nie mehr als 20°. Die Quarzlampe L wurde mit einem konstanten Strom von 2 A aus einer 30-Volt-Batterie gespeist. Das Fluorescenzlicht wurde mit dem Licht einer Wolframlampe L_1 verglichen. Diese Vergleichs-Wolframlampe war in ein Metallrohr eingeschlossen; ihr Licht trat durch einen der Spalte des König-Martens-Spektrophotometers S_2 durch ein rechtwinkliges Prisma ein, während das Fluorescenzlicht durch den

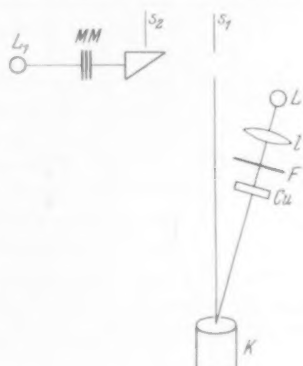


Fig. 1 a. Messung der Fluorescenzintensität. Methode A.

[1]) WAWILOW, Z. Physik **22** (1924) 266; **31** (1925) 750.

anderen Spalt S_1 einfiel. Die Lichtintensität der Wolframlampe konnte durch Einschalten von Milchglasplatten M, M variiert werden. Die Lampe wurde von einer 4-Volt-Batterie gespeist, ihre Strahlungsenergie bei verschiedenen Wellenlängen wurde durch Vergleich mit einer Standardlampe von Kipp und Zonen ermittelt.

Mit dieser Art der Anregung kann die Fluorescenzausbeute folgendermaßen berechnet werden: Der Einfachheit halber sei die Annahme gemacht, daß das erregende Licht in der Richtung AB einfällt und das emittierte Licht in der umgekehrten Richtung CD beobachtet wird. Dann berechnet sich der Betrag an Fluorescenzlichtintensität unter einem kleinen Raumwinkel $d\omega$ für jedes Volumen $ds \cdot dx$ um einen Punkt P innerhalb der Küvette zu:

$$dF_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = k \cdot c \cdot I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \cdot ds \cdot e^{-kcx} \cdot dx \cdot e^{-k'cx} d\omega / 4\pi .$$

Hierin bedeuten:

- $I_\lambda \cdot d\lambda$ die Energie des einfallenden Lichtes in Erg je cm² und Sekunde.
- $a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ den Bruchteil der absorbierten Energie, der innerhalb des Spektralbereiches zwischen λ_1 und $\lambda_1 + d\lambda_1$ in Fluorescenzenergie umgewandelt wird.
- k den molaren Extinktionskoeffizienten der Lösung für das erregende Licht (Wellenlänge λ).
- k' den molaren Extinktionskoeffizienten der Lösung für das Fluorescenzlicht (Wellenlänge λ_1).
- c die molare Konzentration der Farbstofflösungen.
- ds die effektive Fläche, die den Raumwinkel mit der Öffnung $d\omega$ vor dem Spalt ausfüllt.

Integriert man obige Gleichung zwischen den Grenzen 0 und l, der Schichtdicke der Küvette, so erhält man das gesamte Fluorescenzlicht $F_{\lambda_1} d\lambda_1$, das unter einem kleinen Raumwinkel $d\omega$ von der Oberfläche ds der Küvette ausgestrahlt wird:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = I_\lambda d\lambda\, ds \cdot d\omega / 4\pi \cdot k \cdot c \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \int_0^l e^{-(k+k')c \cdot x} \cdot dx$$

$$= I_\lambda \cdot d\lambda\, ds\, d\omega / 4\pi \cdot \frac{kc}{(k+k')c} [1 - e^{-(k+k')c \cdot l}] \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 .$$

Da $d\omega = \Delta\sigma / R^2$, worin $\Delta\sigma$ die Fläche der Spaltöffnung und R die Entfernung Küvette—Spalt bedeuten, so wird:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda d\lambda}{4\pi} \cdot \Delta\sigma \cdot \frac{ds}{R^2} \cdot \frac{k}{k+k'} [1 - e^{-(k+k')c \cdot l}] \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 .$$

Wenn bei dieser Anordnung das Fluorescenzlicht die Apertur des Spektrophotometers vollständig ausfüllt, dann ergibt sich die Gesamtoberfläche der Küvette, von der die Fluorescenzstrahlung ausgeht, zu AR^2/f^2, worin A/f^2 die effektive Apertur des Instrumentes bedeutet (A die Fläche, f die Brennweite der Linse). Zieht man dies in Betracht, so wird der obige Ausdruck:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda}{4\pi} \cdot \Delta\sigma \cdot \frac{A}{f^2} \cdot \frac{k}{k+k'} [1 - e^{-(k+k')c \cdot l}] \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 ,$$

so daß die beobachtete Intensität unabhängig ist von der Entfernung der fluoreszierenden Zelle vom Spalt. Um diese Überlegung zu prüfen, wurden einige Vorversuche angestellt und dabei gefunden, daß die Fluorescenzintensität praktisch unabhängig ist von der Entfernung Zelle — Spalt, was beweist, daß der beleuchtete Teil die effektive Apertur ausfüllt. Dann wurde das Fluorescenzlicht $F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ mit der Strahlung einer Vergleichslampe $I_{0\,\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ verglichen, das von einer durch Milchglasplatten geschwächten Quelle herrührte. Dies Licht (Standardlampe von Kipp und Zonen) trat in denselben Spalt ein, der durch eine Wand in zwei Hälften geteilt war und der dieselbe Spaltfläche und den gleichen Raumwinkel A/f^2 aufwies. Die effektive Strahlungsintensität der Vergleichslampe zwischen den Wellenlängen λ_1 und $\lambda_1 + d\lambda_1$ würde am Spalt betragen:

$$I_{\lambda_1} d\lambda_1 = I_{0\,\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \Delta\sigma \cdot A/f^2 .$$

Vergleicht man am selben Spektrophotometer durch Drehen des Nicols die Intensität der beiden Strahlungen, so findet man den Winkel gleicher Helligkeit. In diesem Falle wird:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = I_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \cdot 1/\mathrm{tang}^2\,\Theta ,$$

worin Θ den Winkel gleicher Helligkeit bedeutet, wenn man die Nullablesung bei 45° wählt. Dann wird:

$$\frac{F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{I_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1} = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda}{I_{0\,\lambda_1} \cdot d\lambda_1} \cdot \frac{k}{4\,\pi\,(k+k')} \left[1 - e^{-(k+k') c \cdot l}\right] \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{1}{\mathrm{tang}^2\,\Theta}$$

oder

$$\frac{1}{\mathrm{tang}^2\,\Theta} = I_\lambda \cdot d\lambda \cdot \frac{k}{4\,\pi\,(k+k')} \left[1 - e^{-(k+k') c \cdot l}\right] \frac{a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{I_{0\,\lambda_1} \cdot d\lambda_1} .$$

In dieser Gleichung sind die Werte für alle Größen bekannt. Hieraus kann der Wert $a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für jede Wellenlänge des Fluorescenzspektrums bei jeder Konzentration der Farbstofflösungen berechnet werden. Trägt man diese Werte in ein Diagramm ein, so stellt die integrierte Fläche den Ausdruck $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$ dar. Der Wert für $I_\lambda \cdot d\lambda$, das insgesamt einfallende Licht, ist in Erg pro cm² und Sekunde bekannt. Der entsprechende Wert von a für jede Konzentration ist somit ebenfalls bekannt.

Methode B. Diese Methode der Beobachtung des Fluorescenzlichtes und zwar in Richtung des einfallenden Lichtes ist sehr geeignet für das Studium der Fluorescenz an verdünnten Lösungen ($M/1000$ und geringer).

Fig. 1 b. Messung der Fluorescenzintensität. Methode B.

Die experimentelle Anordnung war sehr einfach und wird leicht an Hand der Fig. 1 b verständlich. Eine Quarzlinse l von 2·5 cm Brennweite wurde benutzt, um ein streng paralleles Lichtstrahlenbündel L von der punktförmigen Quecksilberquarzlampe her zu erlangen. Die Anordnungen für den Vergleich der Lichtintensitäten sind dieselben wie bei der Methode A. Da nur wenige Korrekturen noch vorzunehmen sind, wenn die erregende Lichtquelle monochromatischer Natur ist, so wurden umfangreiche Messungen der Fluorescenz mit der Ultraviolettstrahlung

(365 mμ) der als erregende Lichtquelle dienenden Quarzlampe vorgenommen. Diese Art der Anregung hat den Vorteil, daß das von der Küvette zerstreute Licht die Resultate weniger beeinflußt und somit die Ergebnisse zuverlässiger sein müssen als die der früheren Forscher. Nach dieser Methode berechnet sich die Fluorescenzausbeute folgendermaßen: Die Intensität des Fluorescenzlichtes in jedem Punkte x in einer Zelle von der Dicke l ergibt sich zu:

$$dF_{\lambda_1}\cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot e^{-kx} \cdot k \cdot dx \cdot e^{-k'(l-x)}.$$

Beobachtungs-richtung x l Anregungs-richtung

Andere Faktoren, die schließlich herausfallen und nicht in Betracht kommen, sind hier, um den mathematischen Ausdruck einfacher zu gestalten, nicht aufgeführt. In diesem Ausdruck haben die einzelnen Symbole die übliche Bedeutung (vgl. Methode A).

Das gesamte von der Zelle ausgesandte Fluorescenzlicht wird dann:

$$F_{\lambda_1}\cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot k \cdot e^{-k\cdot l} \int_0^l e^{-(k-k')x} \cdot dx$$

$$= \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot \frac{k}{k-k'} \cdot e^{-k'\cdot l}\left[1 - e^{-(k-k')l}\right].$$

Der Faktor $\frac{F_{\lambda_1}\cdot d\lambda_1 \cdot 4\pi \cdot (k-k')}{k \cdot e^{-k'\cdot l}\left[1-e^{-(k-k')l}\right]}$ kann leicht für jede Wellenlänge des Fluorescenzlichtes berechnet werden. Trägt man diese Werte für jede Konzentration in ein Diagramm ein, so wird die integrierte Fläche für die betreffende Konzentration wiedergegeben durch den Ausdruck $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$. Da $I_\lambda \cdot d\lambda$ bekannt ist, kann a für jede Konzentration berechnet werden.

Methode C. Die beiden oben angeführten Methoden sind gar nicht geeignet für das Studium des Einflusses der Wellenlängen des erregenden Lichtes auf die Fluorescenzausbeute von Farbstofflösungen, weil das gestreute sichtbare Licht

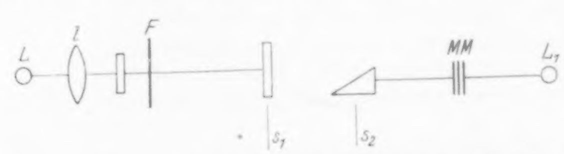


Fig. 1c. Messung der Fluorescenzintensität. Methode C.

der erregenden Lichtquelle die Ergebnisse beeinträchtigen würde. Um den Einfluß der Wellenlängen zu studieren, wurde daher die folgende Methode der Beobachtung des Fluorescenzlichtes senkrecht zur Anregungsrichtung (Fig. 1c) verwendet. Bei dieser Art der Anregung wird das Fluorescenzlicht

$$F_{\lambda_1}\cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot \frac{k}{k'} \cdot e^{-ks}\left[1 - e^{k'd}\right],$$

worin bedeuten: d die Schichtdicke, s die Entfernung von der Oberflächenschicht der Lösung bis zu der Schicht, in der das Fluorescenzlicht auf den Spalt des Spektrometers fällt. Die übrigen Symbole haben die übliche Bedeutung wie bei Methode A.

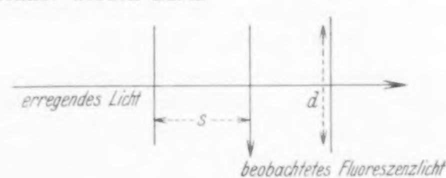
Für große Werte von $k'd$, also bei kürzeren Wellen, wird

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot \frac{k}{k'} \cdot e^{-ks}$$

und für kleinere Werte von $k' \cdot d$, bei längeren Wellen, wird

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1}{4\pi} \cdot k \cdot d \cdot e^{-ks}.$$

In dieser Gleichung sind die Werte für alle Größen bekannt. Für jede Wellenlänge kann das Produkt $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ berechnet und in ein Diagramm eingetragen werden. Die integrierte Fläche ist identisch mit dem Produkt $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$, so daß der Faktor a berechnet werden kann.



Bei dieser Art der Anregung ist ein sehr kleiner Betrag an zerstreutem und diffus reflektiertem Licht unvermeidlich. Die für diesen Betrag erforderliche Korrektion wurde durch einige Messungen über das ganze Spektrum bestimmt, wobei die Zelle nur mit Lösungsmittel gefüllt war.

c) Herstellung von monochromatischem Licht für den Anregungsvorgang.

Die meisten Forscher benutzten einen Monochromator, um den Einfluß der einzelnen Wellenlängen auf die Intensität des Fluorescenzlichtes zu studieren. Das erregende Licht ist nach dem Durchgang durch den Monochromator von so schwacher Intensität, daß ein genaues Studium des Problems nicht möglich ist. Außerdem ist die Verwendung von Wellenlängen in kurzen Intervallen von geringem Wert, weil die Unterschiede so gering sind, daß man sie auch als experimentelle Fehler ansprechen kann. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten, haben wir in dieser Arbeit nur die *Hg*-Linien 313 mμ, 365 mμ, 404 mμ, 436 mμ isoliert, und zwar mit folgenden Filtern:

für 313 mμ Chance Brothers U.V.-Filter 1 mm Dicke + 1 cm 5% Kupfersulfatlösung + 1 cm 0·2% Kaliumdichromatlösung. Diese Filterkombination läßt hauptsächlich 313, aber auch eine Spur (etwa 1·5%) von 334 mμ durch,

für 365 mμ U.G.-Filter 2 von 1 mm + B.G.-Filter 4 von 2 mm Dicke, beide von Schott u. Gen.,

für 404 mμ Wratten-Filter violett + 1 cm 2% Kupfersulfatlösung,

für 436 mμ Monochromatisches Filter C von Zeiß + 1 cm 1% Kupfersulfatlösung.

d) Eichung der Vergleichslampe.

Die in dieser Untersuchung benutzte Bandlampe Nr. 205 ist im Physikalischen Institut der Universität Utrecht geeicht worden[1]). Die Benutzung der Lampe für spektroskopisches Arbeiten ist von ORNSTEIN, MOLL und BURGER in ihrem Buch: „Objektive Spektralphotometrie"[2]) dargestellt worden.

Die absolute Energie, gemessen in Erg je Ångström, Sekunde und Raumwinkeleinheit, ist für verschiedene Stromstärken bis zu Wellenlängen von 6000 Å in Tabellenform gegeben. Der Eichschein gibt die Farbtemperatur der Bandlampe als Funktion der durchgegangenen Stromstärken an. Eine Tabelle enthält die Werte $E_\lambda/E_{\max}$ als Funktion von λT, wo T die herrschende Farbtemperatur bedeutet. Die wahre jeder Farbtemperatur entsprechende Temperatur ist also bekannt. Die spektrale Energieverteilung für andere Wellenlängen kann somit berechnet und so die kleine Korrektur wegen der spektralen Emission des Wolframs bei verschiedenen Wellenlängen berücksichtigt werden.

e) Messungen der molekularen Leitfähigkeiten von Farbstoffen in wässerigen Lösungen.

Alle Messungen wurden in verdünnten Lösungen vorgenommen, bei denen die für die Leitfähigkeit des Wassers notwendige Korrektur eine große Bedeutung besitzt. Das Leitfähigkeitsgefäß stand in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf ± 0·005° C konstant gehalten wurde.

Die Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe eines Wechselstromgalvanometers vom Wattmetertyp, gebaut von H. MUJHERJEE[3]), gemessen. Das Galvanometer gab genaue und reproduzierbare Ablesungen bei Belastungen von 30 mA. Die Empfindlichkeit lag bei etwa $2 \cdot 10^{-7}$ A, wenn der Strom in der festen Spule 50 mA betrug.

Der experimentelle Fehler war nicht größer als 0·1%, wenn der größte Widerstand gemessen wurde. Die Widerstandskästen waren induktionsfrei gewickelte, variable Widerstände von 0·1 bis 10000 Ω. Der Strom wurde von einem mit Doppelkontakt versehenen Stimmgabeloszillator erzeugt, der, wie vermittels eines Oszillographen nachgewiesen wurde, gleiche Intensitäten positiven und negativen Stromes lieferte. Der Oszillatorstrom ging durch einen variablen Widerstandskasten, durch dessen Einstellung die Stromstärke verändert werden konnte. Es war erforderlich, daß sich das Galvanometer vor Beginn der Messung im elektrischen Ausgleich zwischen den festen Spulen befand. Dies war dann erreicht, wenn beim Fließen eines Stromes von 50 mA durch die feste Spule und beim Stromstoß durch die bewegliche Spule und Justierung der letzteren keine Ablenkung mehr erfolgte. Ein Unterbrecher war im Stromkreis eingebaut, so daß kein Strom durch die Lösung fließen konnte, ausgenommen wenn Ablesungen erfolgten.

Die beiden aus Jenaer Glas angefertigten Zelltypen, die benutzt wurden, um den Leitfähigkeitsbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $500 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm zu erfassen, sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die Zelle A, die für Lösungen relativ hohen Leitfähigkeiten benutzt wurde, hat eine Zellkonstante von 0·148, ein Fassungsvermögen

---

[1]) L. S. ORNSTEIN, D. VERMEULEN und E. F. M. v. D. HELD, J. opt. Soc. Amer. **20** (1930). [2]) Braunschweig: Verlag Vieweg. [3]) H. MUJHERJEE, Z. Physik **64** (1936) 286.

von 80 cm³ und rechtwinklige blanke Platinelektroden. Das Gefäß *B* hatte eine Konstante von 0·04517, einen Inhalt von 80 cm³ und wurde zur Messung niedriger Leitfähigkeiten benutzt. Die Elektroden waren aus derben und blanken Platinblechen angefertigt, die durch Befestigung an Glasstäben fixiert waren. Blankes Platin wurde benutzt, als man die Farbstoffe am Platinschwarz adsorbiert fand, und somit reproduzierbare Werte nicht erhalten werden konnten. Die Ablesungen wurden immer bei zwei verschiedenen Frequenzen des Oszillators vorgenommen.

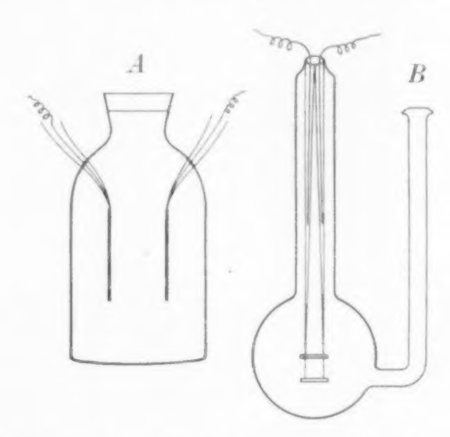


Fig. 2. Leitfähigkeitsgefäße, *B* für sehr geringe, *A* für größere Leitfähigkeit.

4. Experimentelle Ergebnisse und ihre Besprechung.

a) Absorptionsspektren wässeriger Lösungen von Fluorescein, Rhodamin und Acriflavin.

Auf Fig. 3 sind die molaren Extinktionskoeffizienten für zwei oder drei Konzentrationen der Farbstofflösungen gegen die Wellenlängen eingetragen. Dabei wurde in allen Fällen außer bei Rhodamin B beobachtet, daß der molare Absorptionskoeffizient mit der Verdünnung zunimmt, und zwar bis zu einer gewissen Grenze, wo das BEERsche Gesetz gültig wird. Es scheint, daß das Verhältnis der Anzahl der Moleküle mit großer Absorptionsfähigkeit zur Gesamtzahl der Moleküle mit abnehmender Konzentration wächst. Dies ist durchaus möglich, wenn nämlich in konzentrierten Lösungen Molekülaggregationen stattgefunden haben, und wenn diese Assoziationsprodukte geringere Absorptionsfähigkeit besitzen als die Moleküle, aus denen sie gebildet sind. Eine Verdünnung erhöht die relative Zahl der einfachen Moleküle, und zwar durch Sprengen der Micellen. In diesem Falle ist eine Veränderung in der Absorptionskurve zu er-

warten. SÖDERBERG[1]) und VAN DER PLAAT[2]) beobachteten, daß mit Zunahme der Konzentration wässeriger Farbstofflösungen das Hauptmaximum der Absorptionsbanden flach wurde gegenüber dem Anstieg eines anderen Maximums auf der Seite der kurzen Wellen. Unsere Versuche wurden nicht bis zu so hohen Konzentrationen vorgenommen, doch fanden auch wir Veränderungen im Verlauf der Absorptionskurven.

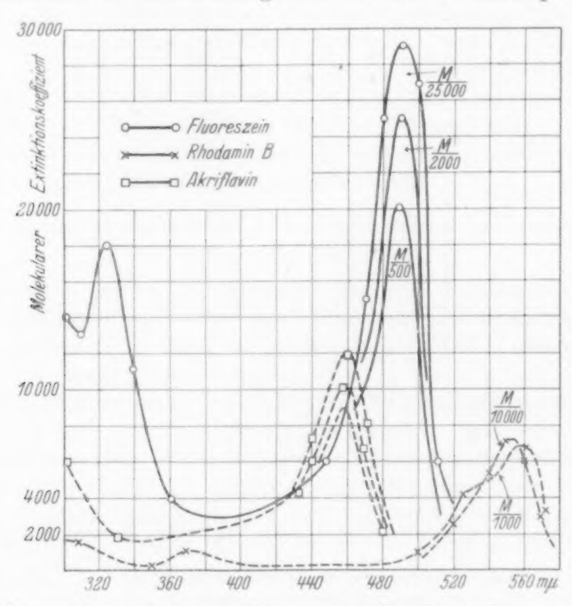


Fig. 3. Absorptionsspektra von Fluorescein, Rhodamin B und Acriflavin.

b) Beziehungen zwischen der Schichtdicke der Zelle und der Fluorescenzausbeute.

Im folgenden wird als Beispiel die Berechnung des Ausdruckes $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für eine Wellenlänge (530 mμ) und für eine Konzentration ($M/1000$) im Falle der alkalischen Fluoresceinlösung wiedergegeben. Alle anderen Berechnungen sind in ähnlicher Weise durchgeführt und deren Werte in Tabellenform zusammengestellt.

Der Winkel für gleiche Helligkeit beträgt 45°. Die 530 mμ entsprechende Strahlungsenergie beträgt 0·000776 Erg pro Å, sec und Raumwinkeleinheit nach der von Kipp und Zonen gelieferten Eichtabelle.

[1]) SÖDERBORG, Ann. Physik **41** (1913) 381. [2]) VAN DER PLAAT, Ann. Physik **47** (1915) 429.

Es war $K = 4600$ und $k' = 1150$, $l = 0{\cdot}3$, und so wird

$$0{\cdot}000776 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \cdot 4600}{\cdot 12{\cdot}56 \cdot 5750} \left[1 - e^{-5750 \cdot 1/1000 \cdot 3}\right]$$

oder

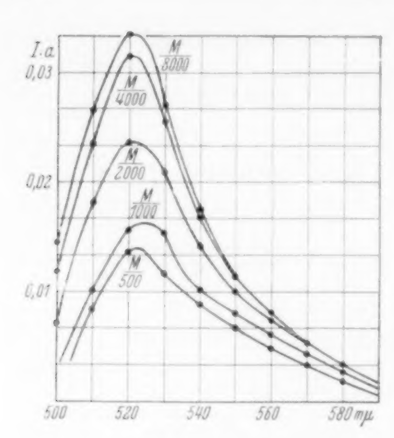
$$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{0{\cdot}000776 \cdot 12{\cdot}56 \cdot 5750}{4600 \cdot 0{\cdot}86} = 0{\cdot}0147\,.$$

Tabelle 1. Alkalische Fluoresceinlösung, $p_H = 12{\cdot}5$.

Schichtdicke: 3 mm, Anregungsmethode: A,
$I_\lambda \cdot d\lambda$ (Energie der einfallenden Strahlung) = 20 Erg/cm²·sec.

Wellenlängen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für				
mμ	$M/500$	$M/1000$	$M/2000$	$M/4000$	$M/8000$
500				0·012	0·014
510	0·009	0·0148	0·018	0·023	0·025
520	0·0138	0·0147	0·024	0·0316	0·0346
530	0·0110	0·0147	0·021	0·025	0·0288
540	0·0083	0·0106	0·0135	0·0168	0·0166
550	0·0066	0·0076	0·0107	0·0128	0·013
560	0·00514	0·0061	0·0083	0·0085	0·008
570	0·0034	0·0046	0·0055	0·0055	0·0055
580	—	0·0036	0·004	0·004	0·004
590	—	0·0020	0·003	0·003	0·003

Die Werte für den Ausdruck $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für jede Wellenlänge der Fluorescenzstrahlung sind in Fig. 4 graphisch aufgetragen. Die Summe dieser Werte bei einer gewissen Konzentration ist gleichbedeutend mit dem Ausdruck $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot \bar{a}$ für diese Konzentration. Da $I_\lambda \cdot d\lambda$ bekannt ist, ist $\bar{a}$, die Ausbeute, für jede Konzentration bestimmbar. Die Summe der Werte $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ ist identisch mit der integrierten Fläche, die die Kurve bedeckt. Diese Summe kann ermittelt werden durch Multiplikation der Länge der Kurve, d. h. der Wellenlängendifferenzen in Å-Einheiten mit der Höhe der Kurve, d. h. mit den Werten $I_\lambda \cdot d\lambda a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$, deren Berechnung nach der SIMPSONschen Regel oder durch Aufteilen der Kurven in mehrere Rechtecke und Ausmessen der Durchschnittshöhen erfolgt. In der folgenden Tabelle sind die aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) berechneten $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot \bar{a}$-Werte zusammengestellt.



$I_\lambda \cdot d\lambda = 20$ Erg/cm²·sec.

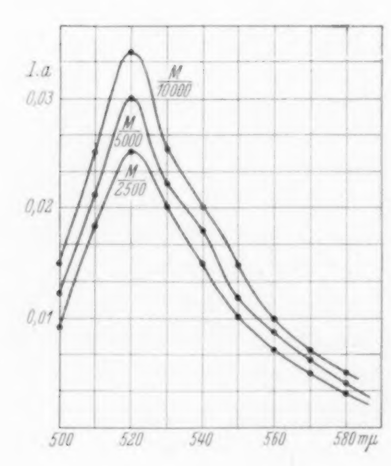
Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/500	6·0	0·30
M/1000	7·6	0·38
M/2000	11·0	0·55
M/4000	13·2	0·66
M/8000	14·0	0·70

Fig. 4. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Fluorescein, 3 mm Schichtdicke, Erregung mit 20 Erg/cm² · sec.

Tabelle 2. Fluorescein, $p_H = 12·5$.

$I_\lambda \cdot d\lambda = 20$ Erg/cm²·sec. Schichtdicke: 20 mm.

Wellenlängen mμ	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für M/2500	M/5000	M/10 000	M/20 000
500	0·009	0·01	0·015	0·015
510	0·018	0·02	0·025	0·025
520	0·025	0·03	0·034	0·0346
530	0·020	0·022	0·025	0·027
540	0·015	0·018	0·02	0·02
550	0·010	0·012	0·015	0·015
560	0·007	0·0085	0·01	0·01
570	0·0045	0·006	0·007	0·007
580	0·003	0·004	0·005	0·005
590		0·0037	0·037	0·037



$I_\lambda \cdot d\lambda = 20$ Erg/cm²·sec.

Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/2500	10·8	0·54
M/5000	13·0	0·65
M/10000	15·2	0·76
M/20000	15·4	0·77

Fig. 5. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Fluorescein, 20 mm Schichtdicke, Erregung mit 20 Erg/cm² · sec.

Tabelle 3. Fluorescein, $p_H = 12{\cdot}5$.

Schichtdicke: 0·66 mm; $I_\lambda \cdot d\lambda = 23$ Erg/cm²·sec.

Wellenlängen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für				
mμ	M/200	M/400	M/800	M/1600	M/3200
500	—	—	0·0033	0·0066	0·011
510	0·003	0·007	0·012	0·018	0·025
520	0·004	0·01	0·015	0·027	0·032
530	0·0046	0·0104	0·015	0·02	0·025
540	0·00385	0·007	0·0125	0·017	0·017
550	0·00258	0·0061	0·01	0·01	0·01
560	0·002	0·0056	0·0077	0·008	0·008
570	0·00148	0·0036	0·006	0·006	0·006
580	—	0·0025	0·005	0·005	0·005

$I_\lambda \cdot d\lambda = 23$ Erg/cm²·sec.

Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/200	2·18	0·095
M/400	5·26	0·23
M/800	8·4	0·365
M/1600	11·9	0·517
M/3200	14·0	0·61

Fig. 6. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Fluorescein, 0·66 mm Schichtdicke, Erregung mit 23 Erg/cm² · sec.

Betrachtet man einige Werte nahe dem roten Ende des Fluorescenzspektrums z. B. für 570 mμ bei Fluorescein, so scheint aus den vorstehenden Ergebnissen hervorzugehen, daß die kritische Konzentration für verschiedene Schichtdicken verschiedene Werte annehmen kann. Es ergibt sich:

Schichtdicke mm	Konzentrationen, für die $I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ bei 570 mμ konstant bleibt
20	M/10000
3	M/2000
0·66	M/800

Solche Resultate sind auf Grund der früheren mathematischen Überlegungen (Methode A) zu erwarten; es wurde gezeigt, daß:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \cdot k}{4\pi (k + k')} \left[1 - e^{-(k+k')c \cdot l}\right].$$

Bei Vernachlässigung des Wertes von k', der offenbar in verdünnten Lösungen am roten Ende des Spektrums klein bleibt, erhält man:

$$F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 = \frac{I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1 \cdot k \cdot c \cdot l}{4\pi},$$

d. h. die Fluorescenzintensität $F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ ist proportional der Konzentration der Farbstoffe und der Schichtdicke. Daher kann man in verdünnten Lösungen für ähnliche Werte von $F_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ mit Zunahme der Schichtdicke einen proportionalen Konzentrationsabfall erwarten, wenn alle experimentellen Bedingungen der Voraussetzung genügen, daß nämlich k und k' hinreichend klein bleiben und die Absorptionskoeffizienten dem LAMBERTschen Gesetz folgen.

Es scheint daher notwendig, bei der Ermittlung von Fluorescenzausbeuten an Farbstoffen die gesamte Fluorescenzenergie, die von einer Lösung abgegeben wird, unter Vornahme der notwendigen Absorptionskorrektionen zu berechnen. WAWILOWS Methode basiert auf der Annahme, daß die relativen Intensitäten des Fluorescenzlichtes für zwei verschiedene Konzentrationen bei allen Wellenlängen die gleichen sind. Im Verfolg dieser Annahme macht er in Tabelle 2, S. 753, Bd. 31 der Zeitschrift für Physik weitere Angaben. Ein Blick auf die Tabelle ergibt klar die Tatsache, daß WAWILOW versäumte, die relativen Intensitäten bei Wellenlängen unterhalb 524 mμ im Falle alkalischer Fluoresceinlösung zu messen. Die Absorption des Fluorescenzlichtes durch die Lösung bei Wellenlängen unter 524 mμ würde enorm sein, und daher können die relativen Intensitäten bei zwei verschiedenen Konzentrationen nicht gleich sein, was sich aus der graphischen Darstellung (Fig. 7) ergibt, die nach den in Tabelle 1 aufgeführten Werten berechnet wurde. WAWILOWS Werte für die kritischen Konzentrationen sind daher willkürlich.

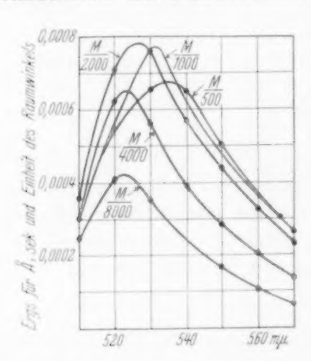


Fig. 7. Relative Intensitäten des Fluorescenzlichtes am Fluorescein gemäß den Daten der Tabelle 1.

In den obigen Bestimmungen der Fluorescenzausbeute ist die Absorption des erregenden Lichtes und die des Fluorescenzlichtes berücksichtigt. Dann muß diese Ausbeute unabhängig von der Schichtdicke sein, und so zeigen in der Tat für jede Konzentration die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte eine konstante Ausbeute a. Die Zahlen wurden durch graphische Interpolation aus den experimentellen Daten der vorstehenden Tabellen gewonnen.

Tabelle 4.

Schichtdicke mm	a-Werte für $M/10\,000$	$M/5000$	$M/2000$	$M/1000$	$M/500$
20	0·76	0·66	0·50	—	—
3	0·76	0·68	0·54	0·38	0·30 bis 0·26
0·66	0·76	0·68	0·54	0·40	0·28

Fluorescenzausbeuten sind daher bei gegebener Konzentration der Farbstoffe unabhängig von der Schichtdicke der Zelle. Die durchgeführte Berücksichtigung der Absorptionen beider Lichtarten führt daher zu einer von der Schichtdicke unabhängigen Fluorescenzausbeute.

c) Einfluß der Konzentration der Lösungen auf die Fluorescenzausbeuten.

Es war mitunter schwierig, die spektrale Energieverteilung im vollständigen Fluorescenzspektrum zu ermitteln, da z. B. in verdünnten Lösungen die Fluorescenzintensität am roten Ende des Spektrums sehr schwach war und einwandfreie Ablesungen unmöglich machte. In ähnlicher Weise waren infolge der hohen Absorption bei konzentrierten Lösungen die zur kurzwelligen Seite gehörigen Werte

Tabelle 5. Fluorescein, $p_H = 12·0$.
$I_\lambda \cdot d \cdot \lambda = 80$ Erg/cm^2·sec.

Wellenlängen mμ	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für $M/500$	$M/1000$	$M/2500$	$M/5000$	$M/10000$	$M/20000$
510	0·014	0·026	0·065	0·08	0·12	0·116
520	0·027	0·05	0·092	0·11	0·13	0·126
530	0·03	0·063	0·081	0·09	0·095	0·09
540	0·027	0·045	0·055	0·060	0·065	0·065
550	0·023	0·033	0·044	0·053	0·053	0·053
560	0·0180	0·027	0·035	0·04	0·04	0·04
570	0·014	0·0215	0·028	0·03	0·03	0·03
580	0·011	0·015	0·023	0·025	0·025	0·025
590	0·0085	0·014	0·019	0·02	0·02	0·02
600	0·0066	0·012	0·016	0·016	0·016	0·016

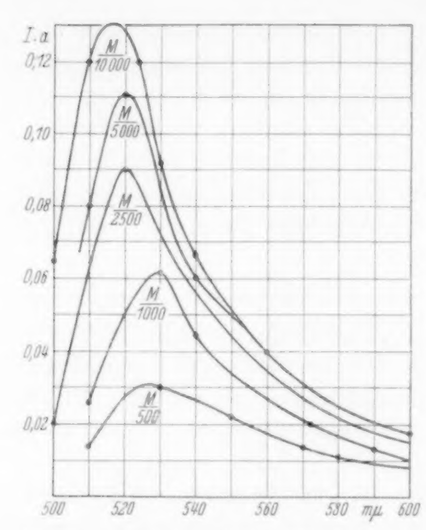


Fig. 8. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Fluorescein, Erregung mit 80 Erg/cm² · sec.

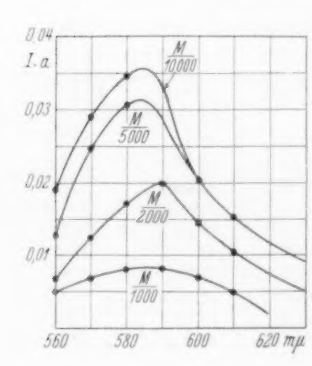
$I_\lambda \cdot d\lambda = 80$ Erg/cm²·sec.

Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/500	17·35	0·217
M/1000	30·45	0·38
M/2500	47·10	0·59
M/5000	56·8	0·71
M/10000	61·3	0·77

nicht ganz zuverlässig. Diese Werte wurden aus der graphischen Darstellung durch Extrapolation gewonnen. Die photometrische Methode läßt einen Fehler von ± 3·0 % zu; der Fehler, der sich bei der Berechnung der Ausbeuten durch graphische Extrapolation ergibt, ist von derselben Größenordnung.

Tabelle 6. Rhodamin B. $I_\lambda \cdot d\lambda = 100$ Erg/cm²·sec.

Wellenlängen mμ	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für M/1000	M/2000	M/5000	M/10 000	M/20 000
560	0·005	0·007	0·0081	0·0134	0·0134
570	0·007	0·0127	0·026	0·03	0·030
580	0·0083	0·018	0·03	0·035	0·035
590	0·0080	0·02	0·029	0·032	0·032
600	0·007	0·014	0·019	0·02	0·020
610	0·005	0·010	0·015	0·016	0·016



$I_\lambda \cdot d\lambda = 100$ Erg/cm²·sec.

Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/1000	4·0	0·04
M/2000	8·9	0·089
M/5000	14·6	0·146
M/10000	15·7	0·157

Fig. 9. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Rhodamin B. Erregung mit 100 Erg/cm² · sec.

Tabelle 7. Acriflavin. $I_\lambda \cdot d\lambda = 100$ Erg/cm²·sec.

Wellenlängen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$ für				
mμ	M/1000	M/2500	M/5000	M/10 000	M/20 000
480	0·00385	0·012	0·016	0·03	0·03
490	0·01	0·0256	0·037	0·05	0·05
500	0·014	0·032	0·052	0·0575	0·06
510	0·0176	0·0375	0·053	0·055	0·055
520	0·018	0·035	0·04	0·048	0·05
530	0·016	0·03	0·032	0·037	0·037
540	0·013	0·022	0·027	0·027	0·027
550	0·011	0·02	0·022	0·022	0·022
560	0·0106	0·0177	0·019	0·019	0·019
570	0·009	0·016	0·017	0·017	0·017
580	0·008	0·0135	0·015	0·015	0·015

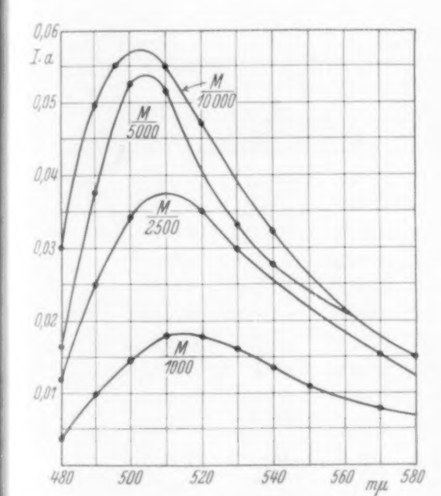


Fig. 10. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes; Acriflavin, Erregung mit 100 Erg/cm² · sec.

$I_\lambda \cdot d\lambda = 100$ Erg/cm²·sec.

Konzentrationen	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	a
M/1000	12·44	0·124
M/2500	24·85	0·248
M/5000	31·6	0·316
M/10000	36·3	0·363
M/20000	36·8	0·368

Folgende Werte wurden für die maximalen Fluorescenzausbeuten wässeriger Farbstofflösungen bei Verwendung eines erregenden Lichtes von 365 mμ erhalten:

Farbstoffe	Maximale Fluorescenzausbeute
Fluorescein	77
Rhodamin.	16
Acriflavin	37

Unsere experimentellen Befunde bestätigen damit die allgemeine Beobachtung, daß die Fluorescenzausbeuten in sehr verdünnten Lösungen konstante Werte aufweisen, aber oberhalb einer Grenzkonzentration mit steigender Konzentration fallen.

Es wurde auch beobachtet, daß sich mit wachsenden Konzentrationen das Maximum der Fluorescenzbande gegen das rote Ende des Spektrums verschiebt.

d) Fluorescenzausbeuten als Funktion der Wellenlängen des erregenden Lichtes.

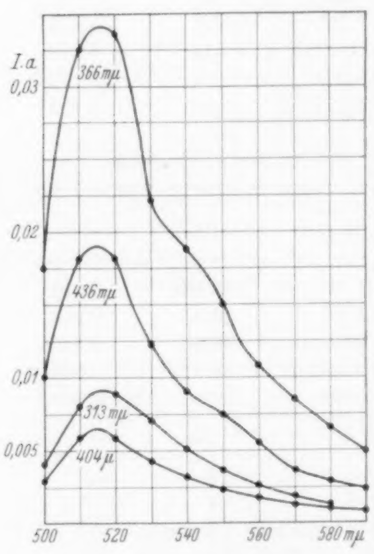


Fig. 11. Fluorescenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen des Fluorescenzlichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes; Fluorescein. $M/20000$.

Tabelle 8.
Fluorescein, Konzentration: $M/20000$.

Erregende λ	313	365	404	436 mμ
$\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$	6	21·0	4·0	10·0
Wellenlängen mμ	$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a_{\lambda_1} \cdot d\lambda_1$			
500	0·004	0·0177	0·0033	0·01
510	0·008	0·033	0·0060	0·018
520	0·009	0·0338	0·006	0·018
530	0·0062	0·0218	0·004	0·012
540	0·0049	0·0189	0·003	0·009
550	0·0035	0·0153	0·0025	0·0075
560	0·0027	0·0105	0·002	0·0055
570	0·0020	0·009	0·0015	0·004
580	0·0015	0·0064	0·00105	0·0031
590	0·0012	0·005	0·00078	0·0027
$I_\lambda \cdot d\lambda \cdot a$	4·3	16·2	2·46	8·8
a	0·717	0·77	0·82	0·88

Obige Messungen zeigen, daß die Struktur der Fluorescenzbande sich nicht merklich mit dem Wechsel der Wellenlängen des erregenden Lichtes ändert, und ferner, daß die Fluorescenzausbeuten von Farbstoffen durchweg den Wellenlängen des erregenden Lichtes proportional sind, daß also die Quantenausbeute von der Wellennlänge unabhängig ist.

5. Molare Leitfähigkeit von Farbstoffen.

Tabelle 9.

Kaliumfluoresceinat $C_{20}H_{10}O_5K_2$. 29·5° C.

Konzentration c Äquivalente	$\sqrt{c}$	Äquivalent-leitfähigkeiten
0·003125	0·05582	125·2
0·001562	0·03947	128·5
0·000781	0·028	132·2
0·0003905	0·01975	135·4
0·0001953	0·01395	136·5
0·0000976	0·00988	137·0
0·00004883	0·006986	137·0
0·00002445	0·00494	136·5

Tabelle 10.

Rhodamin B. $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$. 29·5° C.

Molare Konzentration c	$\sqrt{c}$	Molare Leitfähigkeiten
0·005	0·0707	62·04
0·0025	0·05	74·0
0·00125	0·03536	81·5
0·000625	0·025	88·2
0·0003125	0·01766	94·5
0·0001526	0·0125	95·7
0·000078	0·0088	94·7
0·000039	0·00625	92·0

Tabelle 11.

Acriflavin $C_{14}H_{14}N_3Cl$. Temperatur 29·5° C.

Molekular-Konzentration c	$\sqrt{c}$	Molare Leitfähigkeiten
0·0029	0·0538	133·0
0·0007272	0·027	142·6
0·0003636	0·019	146·0
0·0001818	0·0134	149·2
0·0000909	0·009534	151·7
0·00004545	0·0067	151·7

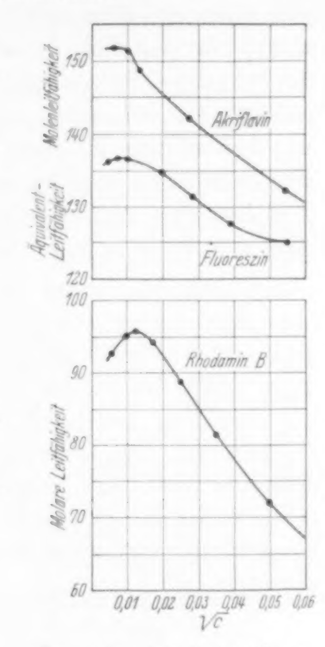


Fig. 12. Leitfähigkeit/$\sqrt{c}$ von Fluorescein (äquivalente), Rhodamin B und Acriflavin (molare).

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß die molekularen Leitfähigkeiten wässeriger Farbstofflösungen keine lineare Beziehung zur Quadratwurzel aus der Konzentration aufzuweisen haben, sogar nicht für die Konzentration 0·1 M, wo sie auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie erwartet würde. Man hat bisweilen gefunden, daß die molekularen Leitfähigkeiten ein Maximum aufweisen. Die Bedeutung dieses anomalen Verhaltens ist ausgiebig von vielen Forschern diskutiert worden. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß Wawilow[1]) für die molekulare Leitfähigkeit des

[1]) Wawilow, Z. Physik **31** (1925) 754.

Eosin S in Wasser den Wert 670 erhielt. Die Leitfähigkeit von Eosin, das einen schweren organischen Ring enthält, kann nicht so hoch sein. Der plötzliche Anstieg der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist bei keinem Salz möglich, es sei denn, daß das Molekül auseinanderbricht. Die folgenden mit dem Natriumsalz des Eosins erhaltenen experimentellen Ergebnisse liefern für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung etwa 210. Entweder arbeitete WAWILOW mit unreinem Salz oder er nahm keine Korrektur für die Leitfähigkeit des Wassers vor, die hier einen beträchtlichen Wert aufweist.

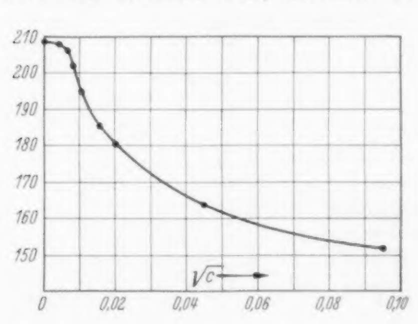


Fig. 13. Molare Leitfähigkeit des Eosins gegen $\sqrt{c}$.

Tabelle 12. Eosin $C_{20}H_6O_5Br_4NO_2$. Temperatur 29·5° C.

Molare Konzentration c	$\sqrt{c}$	Molare Leitfähigkeiten
0·008197	0·0905	152·7
0·00205	0·045	163·9
0·0005124	0·002263	180·3
0·0002561	0·016	185·2
0·0001281	0·0113	194·7
0·000064	0·008	200·9
0·000032	0·0056	205·0
0·000016	0·0040	207·5

6. Der Mechanismus der Fluorescenzauslöschung.

Die Fluorescenzauslöschung von Farbstoffen bei wachsender Konzentration oder durch Komplexsalzbildung ist von verschiedenen Forschern der Wirkung desaktivierender Stöße zweiter Art zugeschrieben worden. LEWSCHIN[1]) fand, daß für Rhodulin orange und Fluorescein in Rohrzucker die Werte des spezifischen Fluorescenzvermögens dieselben waren wie in gewöhnlichen Flüssigkeiten mit kleiner Viscosität. Daraus schloß er, daß der Mechanismus der Auslöschung in Lösung derselbe sein müßte in fester wie in flüssiger Lösung und somit praktisch unabhängig von der Viscosität. BANOW[2]) bestätigte diese Beobachtung und hat weiterhin gezeigt, daß ein dreihundertfaches Anwachsen der Viscosität kaum die Extinktionskurve beeinflußt. Weitere Einwände gegen den desaktivierenden Stoß wurden von BOUCHARD[3]) angeführt, der zeigte, daß die enorme Wirkung des Glycerins auf die Auslöschungskoeffizienten ein spezi-

[1]) LEWSCHIN, Z. Physik **43** (1927) 230. [2]) BANOW, Z. Physik **58** (1929) 811. [3]) BOUCHARD, J. Chim. physique **33** (1936) 232.

fischer Lösungsmitteleffekt ist, und daß nach Vornahme der entsprechenden Korrekturen der Einfluß der Viscosität auf den Auslöschungskoeffizienten vernachlässigt werden kann (8—16%). Daher ist es nicht unvernünftig zu vermuten, daß der Mechanismus der Fluorescenzauslöschung in leichtflüssigen und in viscosen Medien derselbe ist.

Lewschin[1]) studierte an konzentrierten Lösungen den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Fluorescenzvermögen. Obgleich die Temperatur die Zahl der Stöße erhöht, wächst die Fluorescenzausbeute gleichzeitig. Bouchard[2]) hat die obigen Beobachtungen, die gegen die Stöße zweiter Art als Mittel der Auslöschung sprechen, bestätigt. Banow[3]) hat weiter gezeigt, daß bei Temperaturanstieg mitunter ein Abfall des Auslöschungseffektes beobachtet wird. F. Perrin[4]) hat darauf hingewiesen, daß die starke Abnahme der Fluorescenz mit zunehmenden Konzentrationen und die kleinere optimale Konzentration der Fluoresceinlösung im Falle, daß wässerige Kaliumchloridlösung als Lösungsmittel an Stelle des reinen Wassers benutzt wird, die Ansicht stützt, daß die Abnahme der Fluorescenz bei wachsenden Konzentrationen auf der Assoziation der Moleküle beruht, wie es der Vorstellung von Walter[5]) entspricht.

Wir haben im Laufe dieser Untersuchung einen genauen Parallelismus beobachtet in den Veränderungen der molaren Absorptionskoeffizienten mit den Konzentrationen und in denen der Fluorescenzausbeuten. Dabei ist es wichtig, daß bei sehr verdünnten Lösungen, wo Beers Gesetz noch zu gelten scheint, die Fluorescenzausbeute konstant bleibt. Weitere Zunahme der Konzentrationen vermindert die Ausbeuten ebenso wie das Absorptionsvermögen der Moleküle. Das führt uns zu dem Schluß, daß dieselben Ursachen, die die Ausbeuten vermindern, auch für die Abweichung vom Beerschen Gesetz in der in unseren Versuchen angezeigten Richtung verantwortlich sind. Es wird schwer sein, die Veränderungen der Absorptionskoeffizienten in dem von uns beobachteten Umfange ausschließlich auf Grund der Stoßhypothese zu erklären. Wir sind daher geneigt, eine Erklärung der beobachteten Tatsachen in der Bildung von Ionenmicellen zu erblicken.

---

[1]) Lewschin, loc. cit. [2]) Bouchard, loc. cit. [3]) Banow, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 172. [4]) F. Perrin, C. R. Acad. Sci. Paris **192** (1931) 1727. [5]) Waltre, Wied. Ann. **34** (1888) 22; **36** (1889) 518.

In dem nebenstehenden Diagramm (Fig. 14) sind die Werte für die Absorptionsvermögen $\varepsilon_c/\varepsilon_0$ bzw. die der Fluorescenzvermögen a_c/a_0 gegen den Logarithmus der Konzentration c aufgetragen, wobei ε_c den molaren Absorptionskoeffizienten bei der Konzentration c, ε_0 seinen Wert bei unendlicher Verdünnung, a_c die Fluorescenzausbeute bei der Konzentration c, a_0 die Ausbeute bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Es ist interessant, zu bemerken, daß alle diese geraden Linien im selben Punkte zusammentreffen, der annähernd den kritischen Konzentrationen entspricht. Es ist daher naheliegend zu vermuten, daß dieselben Ursachen, die für die Veränderungen des Absorptionsvermögens mit den Konzentrationen verantwortlich sind, auch die Abnahmen der Fluorescenzausbeuten mit den Konzentrationen hervorrufen.

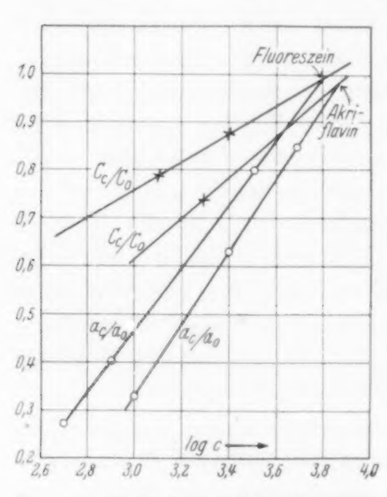


Fig. 14. Relatives Absorptionsvermögen $\varepsilon_c/\varepsilon_0$ und relatives Fluorescenzvermögen a_c/a_0 in Abhängigkeit von der Konzentration für Fluorescein und Acriflavin.

Wir haben weiter festgestellt, daß, wenn man die molekularen Leitfähigkeiten der fluorescierenden Farbstoffe gegen die Quadratwurzel aus den molaren Konzentrationen im Diagramm aufträgt, man Kurven erhält, die ihrer Natur nach denen von MOILLET, COLLIE und ROBINSON[1]) im Falle des Methylenblaus, Benzopurpurins und langkettiger Paraffinsalze erhaltenen ähnlich sind. Im Hinblick auf den ähnlichen Verlauf der erhaltenen Kurven neigen wir in Übereinstimmung mit den genannten Forschern zu der Auffassung, daß in konzentrierten Lösungen der fluorescierenden Farbstoffe Ionenmicellen gebildet werden, und diese Micellen allmählich in einfache Stücke und schließlich mit wachsender Verdünnung in Ionen zerfallen. Es sei darauf hingewiesen, daß die molekularen Leitfähigkeiten, gegen die Quadratwurzel aus der molaren Konzentration aufgetragen, Kurven ergeben, die man in zwei Teile zerlegen kann. Legt man die Tangenten an diese Kurven, so treffen sie in einem Punkte

[1]) MOILLET, COLLIE und ROBINSON, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 120.

zusammen, der einer gewissen Konzentration entspricht. Es ist wesentlich zu bemerken, daß diese Konzentrationen oder auch die dem Maximum der Leitfähigkeit entsprechenden Konzentrationen mit denjenigen zusammenfallen, nach denen plötzlich die Fluorescenzauslöschung beginnt. Dies weist darauf hin, daß die Fluorescenz stark abhängig ist vom Zustand der Ionen. Es ist noch verfrüht, irgendeinen quantitativen Schluß in bezug auf Micellenbildung zu ziehen, ohne eine experimentelle Angabe von der Überführungszahl dieser Ionen bei verschiedenen Konzentrationen zu besitzen. Weitere Untersuchungen über die Überführungszahl der fluorescierenden Stoffe sind im Gange mit dem Ziel, Licht in die Konstitution der Ionenmicellen zu bringen, die in wässeriger Lösung vorliegen können.

Unser Dank gilt Herrn Prof. D. sc. J. N. Mukherjee für die Überlassung seines König-Martenschen Spektralphotometers und Herrn H. Mukherjee für die Leitfähigkeitsapparatur.

Universität Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium.

Über die dielektrischen Eigenschaften der Cozymase, Muskeladenylsäure und Hefeadenylsäure.

Von

Isolde Haußer und **Ernst Kinder.**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Abt. I. HAUSZER.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 38.)

Bei ultrakurzen Wellen werden die Dielektrizitätskonstanten ε wässeriger Lösungen bekannter Konzentration c von Cozymase, Muskeladenylsäure und Hefeadenylsäure am isoelektrischen Punkt und bei wachsendem p_H bestimmt. Es ergeben sich daraus für diese drei Substanzen die Werte für $\Delta\varepsilon/\Delta c$ als Funktion von p_H. Die für die Muskel- und Hefeadenylsäure erhaltenen Meßresultate können dahin gedeutet werden, daß diese beiden Moleküle am isoelektrischen Punkt als Zwitterionen in Lösung vorliegen. Die Cozymase dagegen ist am isoelektrischen Punkt ein Quadrupol. Am Neutralpunkt besitzt sie nur noch eine positive und zwei negative Ladungen, sie ist also unter physiologischen Bedingungen als Zwitterion-Anion aufzufassen.

Nach H. v. EULER[1]) ist die Konstitution der Cozymase durch die Formel I gegeben. Am Pyridinstickstoff sitzt eine positive und am Sauerstoff eines Phosphorsäurerestes eine negative Ladung, so daß die Cozymase als Zwitterion erscheint. O. MEYERHOF[2]) schließt aus kataphoretischen Untersuchungen, daß am isoelektrischen Punkt ($p_H = 3{\cdot}1$) auch für die Adeninhälfte der Cozymase Zwitterionstruktur anzunehmen ist. Hiernach ist am isoelektrischen Punkt auch ein Sauerstoffatom der zweiten Phosphorsäuregruppe negativ und der Stickstoff der NH_3-Gruppe des Adenins positiv geladen, so daß die Cozymase als Quadrupol aufzufassen wäre.

Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, die Frage nach den Zwitterioneneigenschaften der Cozymase unmittelbar durch dielektrische Untersuchungen zu klären. Zu diesem Zwecke wurden die Dielektrizitätskonstanten ε wässeriger Lösungen von reiner Cozymase bekannter molarer Konzentration c mit Ultrakurzwellen der Wellen-

[1]) H. v. EULER und F. SCHLENK, Hoppe-Seilers Z. physiol. Ch. **246** (1937) 64.
[2]) O. MEYERHOF und W. MÖHLE, Biochem. Z. **294** (1937) 247.

länge $\lambda = 2$ m nach der zweiten DRUDEschen Methode gemessen. Die Abhängigkeit von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ vom p_H der Lösung haben wir unter schrittweiser Zugabe bekannter Mengen $NaOH$ (bzw. HCl) verfolgt. Das p_H der Lösungen wurde mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. Ferner wurde die Änderung der Leitfähigkeit der Lösung, ebenfalls in Abhängigkeit von p_H durch Widerstandsmessungen bei 800 Hertz beobachtet.

Die zweite DRUDEsche Methode zur Messung der DK kleiner Flüssigkeitsmengen ist in der von uns benutzten Form in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Lecherdrähte LL durchstoßen unter gutem elektrischem Kontakt zwei große, kreisförmige Kupferplatten P_1 und P_2, die als Reflexionsbrücken dienen. Der kleine Flüssigkeitskondensator C (ein Glasgefäß mit Platinelektroden) wird mit der zu

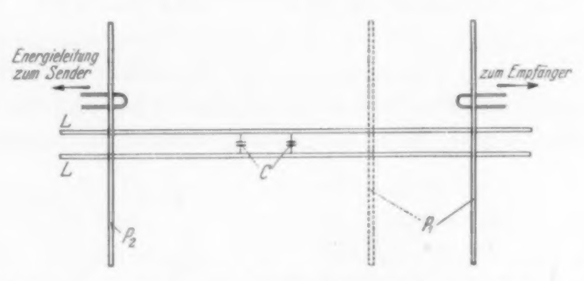


Fig. 1. Anordnung zur Messung der DK von Lösungen.

untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und in der Mitte zwischen den Platten an den Lecherdrähten befestigt. Die Platte P_2 ist feststehend angeordnet und trägt eine kleine Kopplungsschleife zur Ankopplung des Senders. Die Platte P_1 und die in einem festen Rahmen eingespannten Lecherdrähte LL werden von Schlitten getragen, die außerhalb des elektromagnetischen Feldes mit Hilfe einer Gewindespindel so verschoben werden können, daß sich der kleine Flüssigkeitskondensator C bei der Änderung des Plattenabstandes stets in der Mitte zwischen den Platten befindet. Es wird dies dadurch erreicht, daß die beiden Schlitten von Gewinden verschiedener Ganghöhe (1 bzw. 2 mm) transportiert werden. Die Schwalbenschwanzführung der Schlitten ist so sorgfältig eingepaßt und die Konstruktion trotz recht beträchtlicher Dimensionen so stabil, daß Abstandsänderungen von $^1/_{10}$ mm am Nonius gut abgelesen und reproduziert werden können. Als Sender diente ein Magnetron, dessen Schwingungen über

eine abgestimmte, gut abgeschirmte Energieleitung der Kopplungsschleife an P_2 zugeführt werden. Als Empfänger wurde ein Bremsaudion mit empfindlichem Galvanometer ($1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$) benutzt, das auf der Rückseite der beweglichen Platte abgeschirmt befestigt war und dem die Schwingungen mittels der kleinen Kopplungsschleife an P_1 zugeführt wurden. Der Zusammenhang zwischen der zu messenden DK der Flüssigkeit und der durch sie hervorgerufenen Verschiebung der Platte P_1 wurde durch Eichung mit Eichflüssigkeiten ermittelt. Zeigten die wässerigen Lösungen der zu untersuchenden Substanzen merkliche Verluste, so wurden dem reinen Leitfähigkeitswasser, das den Bezugspunkt bestimmte, durch kleine Beimengungen von HCl die gleichen Verluste erteilt.

Die Deutung der an der Cozymase gewonnenen Meßresultate war durch die Kompliziertheit des Moleküls sehr erschwert. Sie wurde aber dadurch möglich, daß wir, in ähnlicher Weise wie die Cozymase, auch die Adenosin-5′-phosphorsäure (II, Muskeladenylsäure), die ein einzeln darstellbares Bruchstück der Cozymase ist, und die Adenosin-3′-phosphorsäure (III, Hefeadenylsäure) untersucht haben.

Die Ergebnisse sind folgende:

1. Reine Muskeladenylsäure, in Wasser gelöst, ist ein Zwitterion. Der am isoelektrischen Punkt ($p_H = 2{\cdot}8$) gefundene Wert $\Delta\varepsilon_1/\Delta c = 100$ (Fig. 2, Kurve *II*) ist mit der Formel (II) sehr gut vereinbar, die die positive Ladung am Stickstoff der NH_3-Gruppe des Adenins und die negative Ladung am Sauerstoff der dissoziierten Phosphorsäuregruppe annimmt. Zieht man zum Vergleich bereits bekannte Zwitterionen heran,

(IV)

(V)

(VI)

z. B. das durch den Benzolring besonders starre Betain der *p*-Aminobenzoesäure[1]) (IV) und das Betain der δ-Amino-valeriansäure[1]) (V), die beide bei einem Ladungsabstand von etwa 7·5 Å nach der Stereoformel den Wert $\Delta\varepsilon/\Delta c \approx 60$ ergeben, ferner das Tripeptid Glycyl-glycyl-glycin[2]) (VI), das bei einem nach dem Stereomodell möglichen Ladungsabstand von 11·5 Å den Wert $\Delta\varepsilon/\Delta c = 113$ ergibt, so ist für die Muskeladenylsäure mit ihren starren Ribose- und Adeninringen ein Ladungsabstand von 10 bis 12 Å bzw. ein $\Delta\varepsilon_1/\Delta c = 100$ durchaus wahrscheinlich.

Aus dem gemessenen Widerstand der Lösung (Fig. 3, Kurve *II*) folgt durch Vergleich mit HCl-Lösungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Beweglichkeiten der beteiligten Ionen[3]), daß bei $p_H = 2{\cdot}9$ (d. i. der Punkt, der sich beim Lösen reiner Muskeladenylsäure in Leitfähigkeitswasser einstellt) und der gegebenen Konzentration ($c = {}^1/_{70}$ mol.) etwa 9% der gelösten Moleküle in Anion und H^+ dissoziiert sind, also etwa 91% als Zwitterionen vorliegen. Bei etwa $p_H = 4{\cdot}1$ sind nur noch 50% der Moleküle als Zwitterionen in Lösung

[1]) J. Hauszer, S.-B. Akad. Wiss. Heidelberg 1935, 6. Abh. [2]) Wyman und McMeekin, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 908. [3]) $H^+ = 315$, $Cl^- = 65{\cdot}5$, $Na^+ = 43{\cdot}5$, prim. Anion der Muskeladenylsäure = 30 (geschätzt).

und bei $p_H = 5{\cdot}1$ nur noch etwa 18 %. Dieser Abfall der Zwitterionenkonzentration mit steigendem p_H ist in guter Übereinstimmung mit der von O. MEYERHOF und W. MÖHLE[1]) zu 4·2 angegebenen Basendissoziationskonstante des Adenins.

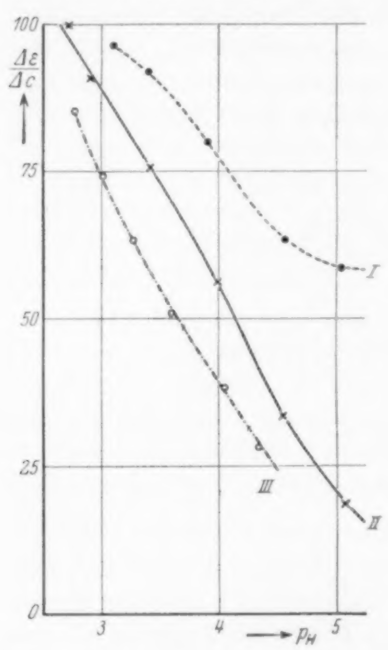
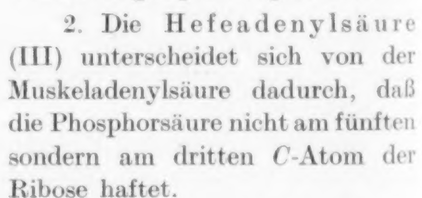


Fig. 2. $\Delta\varepsilon/\Delta c$ in Abhängigkeit vom p_H für die Lösungen. *I* Cozymase in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 3{\cdot}1$) $c = {}^1/_{68}$ mol. *II* Muskeladenylsäure in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 2{\cdot}9$) $c = {}^1/_{69}$ mol. *III* Hefeadenylsäure in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 2{\cdot}85$) $c = {}^1/_{69}$ mol. Zur Gewinnung der übrigen Meßpunkte wurden den Lösungen schrittweise definierte Mengen $NaOH$ (bzw. HCl) zugesetzt.

In Zwitterionenlösungen nicht zu großer Konzentration ist bekanntlich der Zuwachs von ε eine lineare Funktion der Konzentration c der gelösten Zwitterionen. Der in Fig. 2 (Kurve *II*) angegebene Absturz von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ als Funktion von p_H gibt also ein Maß für die Konzentrationsänderung der Zwitterionen in der Lösung. Wir finden z. B. aus Kurve *II* (Fig. 2), daß, entsprechend zugeordnet, bei $p_H = 2{\cdot}9$, 4·15 und 5·1 noch 91 %, 50 % und 19 % der gelösten Muskeladenylsäure als Zwitterionen vorhanden sind. Da diese Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den aus der Leitfähigkeit gefundenen Zahlen stehen, sind merkliche Verunreinigungen ausgeschlossen.



2. Die Hefeadenylsäure (III) unterscheidet sich von der Muskeladenylsäure dadurch, daß die Phosphorsäure nicht am fünften sondern am dritten C-Atom der Ribose haftet.

Die Hefeadenylsäure ist, wenn man sie in reinem Wasser löst, ein Zwitterion. Bei $p_H = 2{\cdot}85$ fanden wir $\Delta\varepsilon/\Delta c = 85$. Dieser Wert liegt etwas niedriger als bei der Muskeladenylsäure. Das beruht vermutlich darauf, daß der Abstand der +- und −-Ladungen etwas kleiner ist, weil die Phosphorsäure am dritten C-Atom, also näher am Adenin anknüpft.

[1]) O. MEYERHOF und W. MÖHLE, Biochem. Z. **294** (1937) 247.

Der Absturz von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ mit wachsendem p_H (Kurve *III*, Fig. 2), also die Änderung der Zwitterionenkonzentration in der Lösung verläuft nahezu genau so steil wie bei der Muskeladenylsäure.

Der Widerstand der Lösung von Hefeadenylsäure der gegebenen Konzentration ($^1/_{69}$ mol.) in Leitfähigkeitswasser ohne Zusatz ($p_H = 2\cdot85$) beträgt nur 1280 Ω (Kurve *III*, Fig. 3), während er für Muskeladenylsäure gleicher Konzentration 2300 Ω betrug. Es scheint somit, daß bei der Hefeadenylsäure die Phosphorsäure stärker dissoziiert ist. Durch Vergleich mit HCl-Lösungen würde sich dann für die Hefeadenylsäure in Wasser eine Ionenkonzentration ergeben, die einer Dissoziation von etwa 16% (an Stelle von 9%) entspricht. Die Hefeadenylsäure (Präparat von G. Hennig, Berlin) besaß aber möglicherweise nicht den für unsere Messungen erforderlichen hohen Reinheitsgrad.

3. Die Cozymase[1]) verhält sich in dem untersuchten p_H-Bereich in bezug auf die Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösung sehr ähnlich wie die Muskeladenylsäure, in bezug auf den Verlauf von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ aber in bemerkenswerter Weise abweichend.

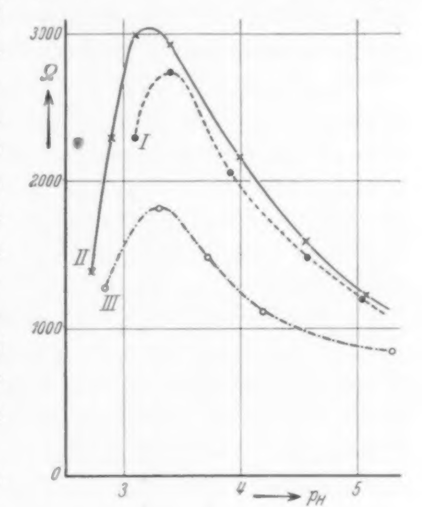


Fig. 3. Widerstand (Ω) in Abhängigkeit vom p_H für die Lösungen. *I* Cozymase in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 3\cdot1$) $c = ^1/_{68}$ mol. *II* Muskeladenylsäure in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 2\cdot9$) $c = ^1/_{69}$ mol. *III* Hefeadenylsäure in Leitfähigkeitswasser ($p_H = 2\cdot85$) $c = ^1/_{69}$ mol. Zur Gewinnung der übrigen Meßpunkte wurden den Lösungen schrittweise definierte Mengen $NaOH$ (bzw. HCl) zugesetzt.

Den Verlauf des Widerstandes zeigt Kurve *I* (Fig. 3). Es ergibt sich aus dem Vergleich der Leitfähigkeit der reinen Cozymaselösung am isoelektrischen Punkt ($p_H = 3\cdot1$) mit der Leitfähigkeit von HCl-Lösungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten[2]), daß bei $p_H = 3\cdot1$ und der Konzentration $c = ^1/_{68}$ mol. etwa 8%

[1]) Das sehr reine Präparat wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Prof. O. Meyerhof zur Verfügung gestellt. Es war in seinem Institut von Herrn P. Ohlmeyer hergestellt worden. [2]) $H^+ = 315$, $Cl^- = 65\cdot5$, $Na^+ = 43\cdot5$, prim. Anion der Cozymase $= 30$ (geschätzt).

der gelösten Moleküle in Anion und H^+ dissoziiert in Lösung sind, und daß sich etwa 92% an der Stromleitung nicht beteiligen, also möglicherweise Zwitterionen oder Quadrupole sind.

Bei $p_H = 5{\cdot}0$ dürfen wir auch in der Cozymaselösung auf Grund ihrer großen Leitfähigkeit nur noch etwa 19% der Moleküle als nicht in Anion und H^+ dissoziiert annehmen. Die Widerstandskurve zeigt also einen Verlauf, der offenbar wie bei der Muskeladenylsäure durch die Basendissoziationskonstante des Adenins (4·2) gegeben ist.

Das Verhalten von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ der Cozymaselösung in dem untersuchten p_H-Bereich ist nicht wie bei der Muskeladenylsäure mit dem Verlauf der Widerstandskurve der Lösung in Einklang. Von dem Anfangswert $\Delta\varepsilon/\Delta c = 96$ am isoelektrischen Punkt ($p_H = 3{\cdot}1$), der mit dem Wert von $\Delta\varepsilon_1/\Delta c$ für die Muskeladenylsäure sehr nahe übereinstimmt, fällt $\Delta\varepsilon/\Delta c$ sehr viel flacher ab, als nach der Zunahme der Leitfähigkeit zu erwarten ist. Offenbar strebt $\Delta\varepsilon/\Delta c$ als Funktion von p_H einem ziemlich hohen Grenzwert zu, dessen Wert $\Delta\varepsilon/\Delta c = 59$ ist und der etwa bei $p_H = 4{\cdot}9$ erreicht wird. Dieser Verlauf von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ läßt sich durch die von O. MEYERHOF[1]) angenommene doppelte Zwitterionenbildung im Molekül der Cozymase gut erklären. Das eine Zwitterion in der Pyridinhälfte des Moleküls ist infolge des quartären (betainartigen) Zustandes des Pyridinstickstoffes in dem untersuchten p_H-Bereich unveränderlich und zu 100% ausgebildet. Es würde, wenn man es allein messen könnte, einen konstanten Wert für $\Delta\varepsilon/\Delta c$ ergeben und keinerlei Beitrag zu der beobachteten Leitfähigkeitsänderung der Lösung liefern. Das zweite Zwitterion in der Adeninhälfte ist mit dem Zwitterion der Muskeladenylsäure identisch und bedingt, ebenso wie bei der Muskeladenylsäure, den beobachteten Absturz von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ und Widerstand mit steigendem p_H.

In bezug auf die im elektrischen Feld auf das Molekül ausgeübten, richtenden Kräfte addieren sich die festen Dipole der beiden Zwitterionen innerhalb des Moleküls vektoriell, sofern das Molekül im wesentlichen starr ist. Aus den Meßresultaten am isoelektrischen Punkt für die Cozymase und die Muskeladenylsäure ersehen wir, daß offenbar die Resultierende dieser vektoriellen Addition dem Betrage nach gleich der für die Muskeladenylsäurehälfte allein gefundenen Komponente ist. Denn die Messung ergibt $\Delta\varepsilon/\Delta c \approx \Delta\varepsilon_1/\Delta c$ und $\varepsilon \approx \varepsilon_1$.

[1]) O MEYERHOF und W. MÖHLE, Biochem. Z. **294** (1937) 247.

Den Wert $\Delta\varepsilon_2/\Delta c$ für das zweite Zwitterion in der Pyridinhälfte des Cozymasemoleküls finden wir aus dem Grenzwert, dem der Wert von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ als Funktion von p_H zustrebt. Aus den Werten für Leitfähigkeit und $\Delta\varepsilon_1/\Delta c$ der Muskeladenylsäure, ferner aus dem Wert für die Leitfähigkeit der Cozymase selbst folgt, daß bei $p_H = 5{\cdot}0$ nur noch 19% aller gelösten Moleküle als Quadrupole in Lösung sind. Die übrigen 81% besitzen nur das Zwitterion in der Pyridinhälfte. Der Gesamtzuwachs der Dielektrizitätskonstante der Cocymaselösung gegen Leitfähigkeitswasser bei $p_H = 5{\cdot}0$ beträgt $\Delta\varepsilon = 0{\cdot}89$. Dieser Gesamtzuwachs $\Delta\varepsilon$ setzt sich aus zwei Summanden $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ zusammen. $\Delta\varepsilon_1$ rührt von den restlichen 19% Quadrupolen her, sein Wert $\Delta\varepsilon_1 = 0{\cdot}27$ kann aus der Messung an der Muskeladenylsäure entnommen werden, da ja, wie aus den Messungen hervorgeht, die Erhöhung der DK, die durch die Resultierende beider Dipole hervorgerufen wird, etwa gleich derjenigen ist, die sich für den Dipol der Muskeladenylsäure am isoelektrischen Punkt ergibt. Der zweite Summand $\Delta\varepsilon_2$ stellt den gesuchten Zuwachs der DK dar, der von den Molekülen herrührt, die nur das Zwitterion in der Pyridinhälfte besitzen. Die Konzentration dieser Moleküle muß zu 81% der Gesamtkonzentration c der Cozymaselösung angenommen werden. Daraus ergibt sich $\Delta\varepsilon_2 = \Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_1 = 0{\cdot}89 - 0{\cdot}27 = 0{\cdot}62$ und $\Delta\varepsilon_2/\Delta c \approx 51$.

Es existiert keine einwandfrei gültige Theorie über den Zusammenhang von $\Delta\varepsilon/\Delta c$ und dem Dipolmoment μ von Zwitterionen in Lösung. Nimmt man an, daß $\Delta\varepsilon/\Delta c$ eine lineare Funktion von μ ist, so ergibt sich nach den Gesetzen der Vektoraddition aus den beiden bekannten Komponenten und aus der Tatsache, daß die Resultierende dem Betrage nach gleich der größeren Komponente sein soll, für den Winkel, den die beiden Dipole miteinander bilden, der Wert

$$\cos\alpha = 51/192 = -0{\cdot}26$$

$$\alpha \approx 90^\circ + 75^\circ = 165^\circ.$$

Ist $\Delta\varepsilon/\Delta c$ eine Funktion von μ^2, so erhält man

$$\cos\alpha = -\sqrt{51/192} = -0{\cdot}51$$

$$\alpha \approx 90^\circ + 59^\circ = 149^\circ.$$

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Cozymase am isoelektrischen Punkt ($p_H = 3{\cdot}1$) zu einem sehr hohen Prozentsatz

(92 %) als Quadrupol in Lösung ist. Am Neutralpunkt, also unter den physiologischen Bedingungen, trifft das nur noch für einen verschwindend kleinen Prozentsatz zu. Die NH_3^+-Gruppe des Adenins ist dann praktisch vollständig in $NH_2 + Na^+$ übergegangen, und damit hat dieses Stickstoffatom seine positive Ladung verloren. Am Neutralpunkt trägt also die Cozymase am Pyridinstickstoff eine positive und an jedem der beiden Phosphorsäurereste eine negative Ladung. Sie ist somit unter den p_H-Bedingungen, unter denen sie in Zellen und Geweben wirkt, als Zwitterion-Anion aufzufassen.

Herr Prof. R. Kuhn hat uns in allen chemischen Fragen bei dieser Arbeit in liebenswürdiger Weise beraten. Wir sprechen ihm dafür unseren besten Dank aus.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung LXXXVII. Ester der arsenigen, phosphorigen und Orthokohlensäure.

Von

A. W. Reitz und **R. Sabathy.**

(172. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 38.)

Es werden die RAMAN-Spektren des Methyl- und Äthylesters der phosphorigen, arsenigen und Orthokohlensäure, sowie Polarisationsmessungen an ameisensaurem Methyl und Anisol mitgeteilt. Diese Beobachtungen dienen unter anderem zur Vervollständigung der Erfahrung über die CH-Frequenzen der Methoxygruppe OCH_3 in verschiedenen Molekülen $X \cdot OCH_3$. Die dabei auftretenden charakteristischen Unterschiede bezüglich Frequenz- und Intensitätsverteilung im CH-Spektrum von methylierten „Hydroxyden" und „Oxyd-Hydroxyden" [Beispiel $C(OCH_3)_4$ und $O{:}C(OCH_3)_2$] werden in der Diskussion auf die Unterschiede in der CH-Valenz-Federkraft und deren Auswirkung auf die Frequenzhöhe und damit auf die Schärfe der „Fermi-Resonanz" zurückgeführt.

Einleitung.

Die einwertige Methylgruppe CH_3 sollte, wenn ihr die Symmetrie C_{3v} zukommt, bekanntlich (vgl. etwa[1]) S.R.E. I, S. 196 oder S.R.E. II, S. 70) vier CH-Frequenzen aufweisen, und zwar:

Zwei Deformationsfrequenzen im Gebiet
um 1200 bis 1500: $\omega_6(p, M_{\parallel})$; $\omega_{3,5}(dp, M_{\perp})$.

Zwei Valenzfrequenzen im Gebiet
um 2800 bis 3100: $\omega_1(p, M_{\parallel})$; $\omega_{2,4}(dp, M_{\perp})$.

Bei Molekülen vom Typus $X \cdot CH_3$ mit $X = F, Cl, Br, J, OH, SH$ usw. findet man jedoch statt nur zwei gewöhnlich drei Valenzfrequenzen, von denen die beiden tieferen durch $p, M_{\parallel}$, die höchste durch $dp, M_{\perp}$ charakterisiert sind. ADEL und BARKER[2]) führten diesen Umstand auf Resonanzentartung[3]), also darauf zurück, daß zufällig die Zahlenbeziehung $\omega_1 \approx 2\,\omega_{3,5}$ besteht und die durch die

[1]) S.R.E. I bzw. S.R.E. II: K. W. F. KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Springer, I 1931, II Ergänzungsbd. 1938. [2]) A. ADEL, E. F. BARKER, J. physic. Chem. **2** (1934) 627. [3]) E. FERMI, Z. Physik **71** (1931) 250.

Anharmonizität bedingte Wechselwirkung zwischen Grundton ω_1 und Oberton $2\,\omega_{3,5}$ besonders stark wird. Die Vermischung der Eigenfunktionen hat eine Verschiebung der beiden ungestörten Frequenzen ω_1, $2\,\omega_{3,5}$ in entgegengesetzter Richtung nach ω', ω'', sowie eine Änderung der Intensitätsverhältnisse insofern zur Folge, als die mit ω_1 gleichrassigen Anteile des Obertones an Intensität gewinnen und sich wesentlich stärker bemerkbar machen, als dies ohne diese Resonanz der Fall wäre; daher tritt dieser in Absorption als „Parallelbande" (M), im RAMAN-Effekt als polarisierte Linie auf.

Günstige Bedingungen für das Studium dieser, wie uns scheint, noch nicht ganz geklärten Verhältnisse bieten Moleküle mit der einwertigen Methoxygruppe $O \cdot CH_3$, vorausgesetzt, daß sie keine anderen CH-Bindungen besitzen, deren Valenzfrequenzen im interessierenden Frequenzgebiet liegen. Während nämlich bei den oben erwähnten Molekülen $X \cdot CH_3$ die Variation des unmittelbar an der Methylgruppe sitzenden Substituenten X Einfluß auf Frequenzhöhe und Intensität der CH-Schwingungen hat[1]) und die Überlagerung der Effekte von konstitutiver Beeinflussung und Resonanzentartung eine beträchtliche Komplikation bedeutet, sollte man bei den Molekülen der Form $X \cdot O \cdot CH_3$ diesbezüglich durchsichtigere Verhältnisse erwarten, da das variable X sich in β-Stellung zur Methylgruppe befindet.

Tabelle 1. Die CH-Frequenzen der Methoxygruppe $M = O \cdot CH_3$ in Anisolen.

$C_6H_5 \cdot M$		1452 (4 b)	2836 (5)	2942 (4)	3007 (2)	2889	106
$HO \cdot C_6H_4 \cdot M$	ortho	1456 (5 b)	2842 (5 b)	2932 (2 b)	3023 (2)	2887	90
$HO \cdot C_6H_4 \cdot M$	para	1452 (4 b)	2835 (2)	2951 (0)	3007 (1/2)	2893	116
$F \cdot C_6H_4 \cdot M$	para	1443 (2 b)	2834 (1/2)	2950 (00)	3008 (00)	2892	116
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot M$	ortho	1457 (2 b*)	2838 (3 b)	2936 (1 b)	3011 (1)	2887	98
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot M$	para	1449 (3 b*)	2832 (3)	2937 (2 b)	—	2885	105
$Br \cdot C_6H_4 \cdot M$	ortho	1450 (1 b)	2835 (0)	2927 (1)	3014 (1)	2881	92
$Br \cdot C_6H_4 \cdot M$	para	1448 (2 b)	2833 (1)	2933 (0)	—	2883	100
$M \cdot C_6H_4 \cdot M$	ortho	1456 (5 b)	2835 (7)	2947 (3)	3006 (2 b)	2891	112
$M \cdot C_6H_4 \cdot M$	meta	1456 (3 b)	2836 (3)	2940 (3)	3009 (2)	2888	104
$M \cdot C_6H_4 \cdot M$	para	1452 (3 b)	2832 (5)	2936 (3 b)	3001 (3)	2881	98
$C_6H_3 \cdot M_3$	1, 2, 3	1455 (5 b)	2839 (5)	2938 (10 b)	3005 (7)	2889	99
$C_6H_3 \cdot M_3$	1, 3, 5	1447 (4 b)	—	2936 (1)	3008 (1)	—	—
Mittelwerte:		1452 (3·5)	2836 (3·5)	2939 (2·5)	3009 (2)	2887	103
		$\omega_{3,5}$	ω'	ω''	$\omega_{2,4}$	$\bar{\omega}$	x

* Mittel aus einer Doppelfrequenz.

[1]) Vgl. J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36.

Besonders einfach liegt der Fall bei den Anisolen, in denen die Methoxygruppe M (d. i. OCH_3) stets in der Konfiguration $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!\!>C\cdot OCH_3$ auftritt. Im substituierten Anisol ist der Substituent des Benzolkernes so weit entfernt, daß weder konstitutive noch Koppelungseffekte auftreten; daher sind auch mehrere Methoxygruppen, die am selben Kern sitzen, voneinander weitgehend unabhängig und liefern dasselbe CH-Spektrum wie eine einzige Gruppe. Beispiele (vgl. KOHLRAUSCH und PONGRATZ Mitteilung 36[1]), REITZ und YPSILANTI, Mitteilung 46[2])) sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie enthält in der 2. bis 5. Spalte die beobachteten Frequenzwerte für $\omega_{3,5}$, ω', ω'', $\omega_{2,4}$ nebst (in Klammern) den geschätzten relativen Intensitäten, in der 6. und 7. Spalte die Mittelwerte $\overline{\omega}=(\omega'+\omega'')/2$ sowie die „Aufspaltung" $x=\omega''-\omega'$. Im Hinblick auf die Breite und häufige Verwaschenheit der Linien ist die Übereinstimmung der Zahlenwerte befriedigend; der mittlere Fehler der Einzelangabe beträgt bei $\omega_{3,5}$..4·2, bei $\omega_{2,4}$..5·7, bei $\overline{\omega}$..4 und bei dem empfindlicheren x..8·5 cm^{-1}. Die Mittelwerte werden später bei der Diskussion verwendet (vgl. Tabelle 2).

Zur Erweiterung der bei dieser Diskussion verwendbaren Versuchsgrundlagen haben wir nun einerseits Polarisationsmessungen an Anisol und am eisensaurem Methyl durchgeführt, andererseits die RAMAN-Spektren von Methyl- und Äthylestern der phosphorigen und arsenigen Säure sowie der Orthokohlensäure aufgenommen. Über die Ergebnisse berichten wir zunächst im nachfolgenden experimentellen Teil.

Experimenteller Teil.

a) Ester der phosphorigen Säure $P(OR)_3$. Versucht man diese Ester aus Na-Alkoholat und PCl_3 darzustellen (RAILTON[3]), JÄHNE[4]), GEUTHER[5]), so erhält man, wie ARBUSOW[6]) zeigte, ein Gemenge verschiedener Verbindungen [$P(OC_2H_5)_3$ Kp. 156°; $HO\cdot P(OC_2H_5)_2$ Kp. 187°; $OP(OC_2H_5)_3$ Kp. 215°]; durch vielmalige (35mal) fraktionierte Destillation, bei der aber immer erneut starke Zersetzung (teilweise Verseifung und Oxydation) auftritt, gelingt Trennung und Isolierung der Ester $P(OR)_3$. ARBUSOW identifizierte

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien **143** (1934) 358; Mh. Chem. **65** (1934) 6. [2]) A. W. REITZ und GR. PRINZ YPSILANTI, S.-B. Akad. Wiss. Wien **144** (1935) 431; Mh. Chem. **66** (1935) 299. [3]) RAILTON, Liebigs Ann. Chem. **92** (1854) 348. [4]) O. JÄHNE, Liebigs Ann. Chem. **256** (1890) 269. [5]) A. GEUTHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 104. [6]) A. ARBUSOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 1171.

dieselben einerseits durch Überführung in die Additionsverbindungen mit *Cu*-Halogeniden und *P*-Bestimmung in diesen Produkten, andererseits durch *C*- und *H*-Bestimmung in den Estern selbst; diese zersetzen sich jedoch derart leicht, daß eine korrekte Einwaage nicht möglich ist. Milobedzki und Sachnowski[1]) erzielten bei der Darstellung der Trialkylphosphite eine bessere Ausbeute, indem sie PCl_3 und die entsprechenden Alkohole verwendeten und das entstehende HCl durch Zugabe von Pyridin abfingen.

Wir benützten zur Gewinnung des Methyl- und Äthylesters zunächst die gleiche Methode; jedoch zeigten die Raman-Spektren, daß sich die letzten Spuren Pyridin durch Destillation, bei der überdies stets Zersetzung eintritt, nicht entfernen lassen. Erst nach Ersatz von Pyridin durch Chinolin und bei möglichster Vermeidung von Luftzutritt gelang die Darstellung reiner Produkte. Speziell der so erhaltene Triäthylester dürfte reiner sein, als dies bisher der Fall war; einerseits liegt sein Siedepunkt etwas tiefer als der von den obigen Autoren angegebene, andererseits zeigt er erwartungsgemäß im Geruch keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem Methylester, während Arbusow den Geruch des letzteren als ekelerregend, den des ersteren aber als angenehm bezeichnet.

	Trimethylester		Triäthylester	
Arbusow	Kp.$_{?}$	110°—115°	Kp.$_{741}$	155·5°—156·5°
Milobedzki-Sachnowski	Kp.$_{745}$	110°—111·5°	Kp.$_{740}$	155°—156°
Wir fanden	Kp.$_{737}$	110°	Kp.$_{16}$	27°

Raman-Aufnahmen des Trimethylesters auf Pl. 2524, 2525, 2536, 2537, 2554, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 278 (1) (*e*); 378 (0) (*e*, *c*); 500 (1) (*e*, *c*); 580 (0) (*e*, *c*); 737 (3b) (*k*, *e*); 767 (4b) (*k*, *e*, *c*); 1030 (5) (*k*, *i*, *e*); 1103 (1) (*e*); 1173 (1/2) (*e*?); 1460 (3b) (*k*, *e*); 2836 (5) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2903 (1) (*k*?); 2941 (6b) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2986 (2) (*q*, *k*, *e*).

Raman-Aufnahmen des Triäthylesters auf Pl. 2523, 2526, 2527, 2541, 2567, 2568, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 313 (1/2) (*e*); 428 (1/2) (*e*); 525 (1/2) (*e*, *c*); 714 (1) (*e*); 733 (2) (*e*); 813 (1/2) (*e*); 881 (6) (*k*, *e*); 1037 (4) (*k*, *e*); 1093 (4) (*k*, *e*); 1272 (3) (*k*, *e*); 1394 (0) (*k*, *e*); 1452 (5b) (*k*, *e*); 1477 (1) (*k*, *e*); 2872 (3) (*k*, *e*); 2927 (6) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*); 2982 (3) (*q*, *k*, *e*).

[1]) T. Milobedzki und A. Sachnowski, Chemik. Polski **15** (1917) **34**; Chem. Zbl. **1918**, I, 911.

b) Ester der arsenigen Säure $As(OR)_3$. LANG, MACKEY und GORTNER[1]) stellten diese Ester aus As_2O_3 und Alkoholen unter Zusatz wasserentziehender Mittel wie $CuSO_4$ u. dergl. dar, erzielten jedoch besonders bei den niederen Homologen (Methyl- und Äthylester) nur sehr geringe Ausbeuten. Auch bei der Methode von MOSER und PERJATAL[2]) (As_2O_3, HCl + Alkohol und nachträgliches Durchleiten von trockenem NH_3) war die Ausbeute gering.

Wir konnten auch diese Ester in leidlicher Ausbeute herstellen durch langsames Zutropfen von $AsCl_3$ (Äthylester) bzw. einer ätherischen Lösung von $AsBr_3$ (Methylester) zu der $1^1/_2$fachen molaren Menge von abs. Alkohol und der molaren Menge Chinolin gelöst in abs. Äther. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich, daher Eiskühlung. Nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur 1 Stunde Erwärmung auf dem Wasserbade und Fraktionierung. Hierauf mehrmalige Destillation bei vermindertem Druck.

	Trimethylester	Triäthylester
Literatur:	$Kp._?$ 128°—129°	$Kp._?$ 166°
Wir fanden:	$Kp._{730}$ 127°—128°	$Kp._{12}$ 66·5°—67°

RAMAN-Aufnahmen am Trimethylester auf Pl. 2600, 2601, 2610, 2611, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 245 (2) (*f*, *e*); 288 (00?) (*e*); 326 (2) (*e*); 390 (2) (*k*, *e*, *c*); 586 (7b) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 601 (5) (*k*, *e*, *c*); 630 (9b) (*k*, *i*, *e*, *c*); 1006 (2) (*k*, *e*); 1034 (1) (*k*, *e*); 1143 (0) (*e*); 1364 (00?) (*e*); 1441 (2) (*k*, *e*); 1454 (4b) (*k*, *e*); 1472 (2) (*k*?); 2824 (15b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2884 (2) (*k*, *e*); 2928 (12b) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2973 (5b) (*q*, *k*, *e*).

RAMAN-Aufnahmen am Triäthylester auf Pl. 2575, 2576, 2577, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 284 (3) ($\pm e$); 339 (3) (*k*, *e*); 480 (1) (*k*, $\pm e$); 509 (1?) (*e*); 608 (4b) (*k*, $\pm e$); 659 (6b) (*k*, *e*); 800 (1) (*k*, *e*); 885 (2) (*e*); 992 (1?) (*k*, *e*); 1030 (3) (*k*, *e*); 1096 (5) (*k*, *e*); 1286 (3) (*k*, *e*); 1392 (3) (*k*, *e*); 1449 (5b) (*k*, *e*); 2924 (12b) (*q*, *k*, *e*); 2973 (12) (*q*, *k*, *e*).

c) Orthokohlensäureester $C(OR)_4$. Darstellung aus Chlorpikrin und *Na*-Alkoholat (vgl. etwa HARTEL[3])), Reinigung durch mehrfache Destillation.

---

[1]) W. R. LANG, I. F. MACKEY und R. A. GORTNER, J. chem. Soc. London **93** (1908) 1364. [2]) L. MOSER und F. PERJATAL, Mh. Chem. **33** (1912) 806. [3]) H. v. HARTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1841.

	Tetramethylester		Tetraäthylester	
Literatur	$Kp._{?}$ 114°;	$n_{D,16°} = 1·3864$	$Kp._{?}$ 158°;	n_D = ?
Wir fanden	$Kp._{724}$ 112°—113°;	$n_{D,19°} = 1·3841$	$Kp._{14}$ 59·6°—60°;	$n_{D,22°} = 1·3908$

RAMAN-Aufnahmen am Tetramethylester auf Pl. 2645, 2646, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 203 (1) (*e, c*); 326 (1) (*e*); 458 (4b) (*f*, ± *e, c*); 509 (3b) (*k, e, c*); 583 (5) (*k, f, e, c*); 670 (00) (*k, e*); 752 (8) (*k, i*, ± *e, c*); 772 (2) (*k, e*); 913 (1) (*k, e*); 1033 (3) (*k, e*); 1092 (4) (*k, e*); 1114 (2) (*k, e*); 1162 (2) (*k, e*); 1208 (1/2) (*e*); 1460 (6, sb, doppelt?) (*k, f, e*); 2841 (8) (*q, k, e*); 2949 (7) (*q, p, k, i, e*); 3004 (2) (*q, o, k, e*).

RAMAN-Aufnahmen am Tetraäthylester auf Pl. 2657, 2658, mit und ohne Filter.

$\Delta\nu$ = 237 (1/2) (*e*); 278 (1/2) (*e*); 332 (3) (*e, c*); 441 (1/2) (*e, c*); 575 (00) (*e*); 622 (1) (*k, e, c*); 768 (1) (*k, e*); 813 (1) (*k, e*); 888 (1) (*k, e*); 917 (1) (*k, e*); 960 (2) (*k, i, e*); 1050 (4) (*k, f, e*); 1110 (3) (*k, e*); 1190 (1/2) (*k*?); 1274 (3) (*k, e*); 1360 (0) (*k*?); 1395 (2) (*k, e*); 1455 (6 sb) (*k, e*); 1482 (2) (*e*); 2894 (7) (*q, k, i, e*); 2930 (9) (*q, k, i, e*); 2978 (8) (*q, p, o, k, i, e*).

d) Polarisationsmessungen. Über die Methodik vgl. REITZ[1]). Im folgenden steht neben dem Frequenzwert geklammert zuerst die Summe der subjektiv geschätzten Intensitäten im π- und σ-Spektrum, hierauf der gemessene Wert $J_\pi + J_\sigma$ und endlich der Depolarisationsgrad $\varrho_n = J_\sigma / J_\pi$; eckig geklammerte Werte sind unsicher.

Ameisensaures Methyl: 329 (3 1/2, 45, 0·48); 764 (1/2, 19, [0·88]); 910 (7, 98, 0·17); 1380 (4 1/2, 45, 0·21); 1445 (2 1/2, 29, 0·83); 2839 (3, 22, < 0·01); 2955 (12, 257, 0·09); 3030 (3, 31, 0·84).

Die Aufnahme an dieser Substanz konnte, da keine Überdeckungen der von *k*- und *e*-erregten Linien auftreten, im ungefilterten Licht erfolgen, so daß die von *Hgk* erregten und im empfindlichen λ-Bereich der Emulsion gelegenen *CH*-Valenzfrequenzen bequem und genau gemessen werden konnten. Bei Anisol ist eine Aufnahme o. F. wegen des Linienreichtums für die Polarisationsbestimmung der von *Hgk* erregten *CH*-Valenzfrequenz nicht statthaft. Daher sind auch die von SIMONS[2]) angegebenen Werte zum Teil unrichtig. Hierauf, sowie auf das Gesamtspektrum von Anisol wird an anderer Stelle eingegangen werden. Hier seien nur die Ergebnisse für die *CH*-

[1]) A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275, 381.
[2]) L. SIMONS, Soc. Scient. Fennica Comm. Phys. Math. VI (1932) Nr. 13.

Frequenzen mitgeteilt, von denen allerdings die Valenzfrequenzen im unempfindlichen λ-Bereich der Emulsion gemessen werden mußten:

Anisol: 1452 (5, 38, 0·83); 2836 (3, 30, $<$ 0·01); 2942 (1, 18, p); 3007 ($1^1/_2$, 31, $\sim$ 0·62).

Diskussion der Ergebnisse.

a) Die Kettenspektren.

In Fig. 1 sind für $X = P$ und $X = As$ die Spektren der Reihen XH_3, $X(OH)_3$, XF_3, $X(OCH_3)_3$, XCl_3, XBr_3 eingetragen. Man sieht, daß sich die für den phosphorig- und arsenigsauren Methylester gefundenen Spektren in beiden Fällen gleichartig zwischen die Spektren

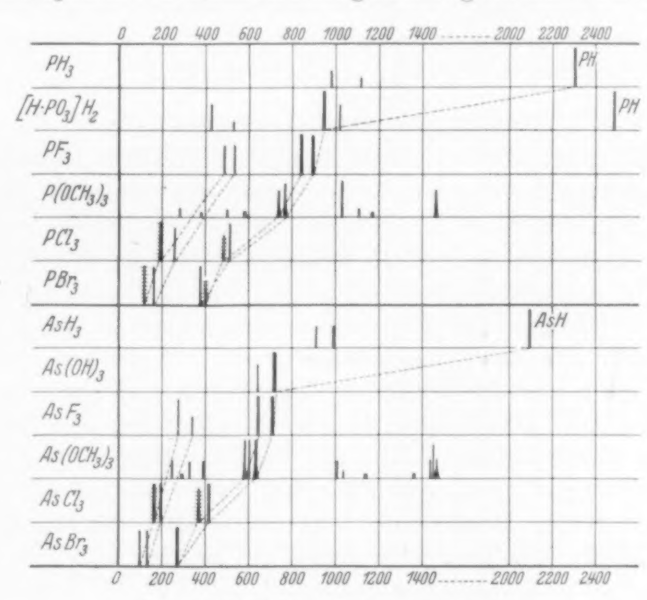


Fig. 1. Phosphor- und Arsenderivate.

von XF_3 und XCl_3 einfügen. Zu bemerken ist dabei, daß für $P(OH)_3$ und $As(OH)_3$ an wässeriger Lösung gemessen wurde[1]), und daß nach den Beobachtungen ANANTHAKRISHNANS[2]) das Kristallpulver von $P(OH)_3$ ein nicht unwesentlich geändertes Spektrum zeigt. SIMON und FEHER[3]) schlossen aus dem Auftreten einer PH-Frequenz um 2500

[1]) A. SIMON und F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289. F. FEHÉR und G. MORGENSTERN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 169. [2]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Science **5** (1937) 200. [3]) A. SIMON und F. FEHER, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289.

(im Pulverspektrum doppelt!) und aus dem Fehlen von OH-Frequenzen auf die Form $H_2\left[\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!>\!P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]$, die wegen des zu erwartenden Ausgleiches der PO-Bindungen wohl besser $H_2[HPO_3]$ zu schreiben ist und zu einem Gebilde mit der Symmetrie C_{3v} gehört, für das sechs (nicht sieben, wie bei SIMON und FEHER) RAMAN-aktive Frequenzen zu erwarten sind; fünf davon wurden beobachtet, die sechste — vermutlich zur entarteten PH-Deformationsschwingung gehörig und schätzungsweise bei 1100 bis 1200 gelegen — wurde nicht gefunden. Beim Übergang von $As(OH)_3$ nach $As(OCH_3)_3$ scheint — wahrscheinlich infolge der räumlichen Verdrehbarkeit der $O-CH_3$-Bindung — die Symmetrie C_{3v} gestört zu werden; die entartete Valenzschwingung mit der Frequenz um 600 cm^{-1} ist aufgespalten.

b) Die CH-Frequenzen der Methoxygruppe $M = OCH_3$.

In Tabelle 2 sind die Beobachtungen an solchen Molekülen zusammengestellt, bei denen die CH-Frequenzen zweifelsfrei der OCH_3-Gruppe zugeordnet werden können. In Feld I sind die Strukturformeln angegeben, in Feld II die beobachteten Frequenzwerte, in Feld III abgeleitete Zahlenwerte; zu I und II vergleiche man die der Tabelle unten angefügte Legende, zu III gehört die nachfolgende Erörterung. Die Anordnung der Substanzen erfolgte von oben nach unten nach steigenden Werten der Frequenz $\omega_{2,4}$. Dabei ergibt sich von selbst eine Unterteilung in zwei Hälften: Bei den Molekülen Nr. 9 bis 17 der unteren Hälfte sind die Methoxygruppen M an ein Zentralatom gebunden, das außerdem noch doppelt gebundenen Sauerstoff trägt. Man könnte dementsprechend die Moleküle der oberen Hälfte $[J(\omega') \approx J(\omega'')]$ durch die Bezeichnung „Äther von Hydroxyden", die der unteren Hälfte $[J(\omega') \ll J(\omega'')]$ durch „Äther von Oxyd-Hydroxyden" zusammenfassen.

Die Zahlen in Feld II lehren zunächst, daß entgegen der in der Einleitung ausgesprochenen Erwartung auch Veränderungen, die in β- oder γ-Stellung zur Methylgruppe in OCH_3 vorgenommen werden, noch Auswirkungen auf die CH-Frequenzen haben; so daß auch hier noch konstitutive Effekte (z. B. Zunahme von $\omega_{2,4}$) und Kopplungseffekte (z. B. mehr als drei CH-Valenzfrequenzen) über den Resonanzeffekt übergelagert sind und die Analyse erschweren. Eine weitere Schwierigkeit für die zahlenmäßige Verwertung besteht darin, daß die zu $\omega_{3,5}$, ω', ω'', $\omega_{2,4}$ gehörigen Linien im allgemeinen breit und

Substanz	$\omega_{3,5}$	ω'	ω''	$\omega_{2,4}$	S	x	ω_1	$(2\omega_{3,5})^*$	a	Δ	$2P$	$f \cdot 10^{-5}$
1. BM_3	1463 (4 b)	2833 (5)	2938 (10)	2970 (6)	5771	105	2868	2903	+ 23	− 35	49·5	4·66
2. AsM_3	1454 (4 b)	2824 (15)	2928 (12)	2973 (5)	5752	104	2871	2881	+ 27	− 10	51·6	4·67
3. HM	1469 (4 b)	2832 (8)	2939 (8)	2983 (1)	5771	107	2879	2892	+ 46	− 13	52·6	4·69
4. PM_3	1460 (3 b)	2836 (5)	2941 (6)	2986 (2)	5777	105	2883	2894	+ 26	− 11	52·2	4·70
5. HCM_3	1455 (5 b)	2835 (7)	2944 (7)	3001 (5)	5779	109	2898	2881	+ 29	+ 17	53·9	4·76
6. CM_4	1460 (6 sb)	2841 (8)	2949 (7)	3004 (2)	5790	108	2900	2890	+ 30	+ 10	53·0	4·76
7. SiM_4	1458 (2)	2848 (6)	2950 (4)	—	5798	102	—	—	—	—	—	—
8. ArM	1452 (3·5)	2836 (3·5)	2939 (2·5)	3009 (2)	5775	103	2905	2870	+ 35	+ 35	48·4	4·77
9. $OP \cdot M_3$	1460 (4)	2857 (4)	2958 (5)	3022 (3)	5815	101	2917	2898	+ 22	+ 19	49·6	4·82
10. $Cl_3C \cdot CO \cdot M$	1444 (2 b)	2857 (1)	2958 (4)	3024 (1)	5815	101	2920	2895	− 7!	+ 25	48·8	4·84
11. $HC(CO \cdot M)_3$	1444 (3 b)	2844 (4)	2956 (12)	3030 (2)	5800	112	2925	2875	+ 13	+ 50	50·1	4·85
12. $H \cdot CO \cdot M$	1445 (2 sb)	2839 (3)	2955 (10)	3030 (2)	5794	116	2925	2869	+ 21	+ 56	50·8	4·85
13. $(CO \cdot M)_2$	1446 (3 b)	2848 (3)	2958 (10)	3035 (2)	5806	110	2931	2875	+ 17	+ 56	47·4	4·86
14. O_2SM_2	1452 (m)	2851 (s)	2968 (st)	3039 (m)	5819	117	2934	2885	+ 19	+ 49	53·0	4·87
15. OCM_2	1459 (3 b)	2850 (2)	2961 (8)	3042 (3)	5811	111	2937	2874	+ 44	+ 63	45·7	4·88
16. $O_2N \cdot M$	1448 (m)	2839 (s)	2968 (st)	3047 (m)	5807	129	2942	2865	+ 31	+ 77	51·8	4·89
17. $Cl \cdot CO \cdot M$	1452 (2 b)	2848 (3)	2963 (8)	3048 (2)	5811	115	2943	2868	+ 36	+ 75	43·6	4·89
I	II				III							

Anmerkungen zur Tabelle: **1.** Borsaures Methyl (Kahovec[1])); zusätzliche Linien (z. L.): 2865 (7), 2904 (2). **2.** Arsenigsaures Methyl; z. L.: 1441 (2), 2884 (2). **3.** Methylalkohol (Wagner[2])); $\omega_{3,5}$ wahrscheinlich aufgespalten. **4.** Phosphorigsaures Methyl; z. L.: 2903 (1) (?). **5.** Orthoameisensaures Methyl (Kahovec[1])); z. L.: 1471 (4 b) (?), 2875 (1), 2922 (2) (?). **6.** Orthokohlensaures Methyl; $\omega_{3,5}$ wahrscheinlich aufgespalten. **7.** Orthokieselsaures Methyl (Signer und Weiler[3])). **8.** Anisol (Mittelwerte von Tabelle 1). **9.** Orthophosphorsaures Methyl (Simon und Schulze[4])). **10.** Trichloressigsaures Methyl (Cheng[5])). **11.** Methantricarbonsaures Methyl (Kohlrausch und Pongratz[6])). **12.** Ameisensaures Methyl (Kohlrausch und Pongratz[7])). **13.** Oxalsaures Methyl (Kohlrausch und Pongratz[6])); z. L.: 2915 (1/2). **14.** Schwefelsaures Methyl (Médard[8])). **15.** Metakohlensaures Methyl (Kohlrausch und Pongratz[6])); z. L.: 3009 (2 b). **16.** Salpetersaures Methyl (Médard[9])); z. L.: 2910 (m); $\omega_{3,5}$ aufgespalten. **17.** Chlorameisensaures Methyl (Kohlrausch und Pongratz[10])).

[1]) L. Kahovec, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 135. [2]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36. [3]) R. Signer und J. Weiler, Helv. chim. Acta **16** (1933) 115. [4]) A. Simon und G. Schulze, Naturwiss. **25** (1937) 669. [5]) H. C. Cheng, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293. [6]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1355. [7]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 359. [8]) L. Médard und R. Marchand, C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 320. [9]) A. Dadieu, F. Jele u. K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien **140** (1931) 293. L. Médard, J. Chim. physique **31**, (1934) 281. [10]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 373.

verwaschen sind; daher sind die Frequenzwerte (insbesondere von $\omega_{3,5}$) wenig genau, was sich auf die später nötigen Differenzbildungen ungünstig auswirkt.

Bezeichnet man zur Behandlung des Resonanzeffektes[1]) mit:

ω_1 den wahren Frequenzwert der totalsymmetrischen CH-Valenzschwingung,

$(2\omega_{3,5})^*$ den wahren Frequenzwert des Obertones der entarteten CH-Deformationsschwingung, der wegen der Anharmonizität von $2\omega_{3,5}$ verschieden sein wird; ferner mit:

$$\Delta = \omega_1 - (2\omega_{3,5})^*;\quad S = \omega_1 + (2\omega_{3,5})^* = \omega' + \omega'';$$
$$x\ (\text{Aufspaltung}) = \omega'' - \omega',$$

dann ist die die Kopplungsenergie messende Größe $2P$ gegeben durch $2P = \sqrt{(x^2 - \Delta^2)/4}$. Für die Mischung der Eigenfunktionen und zugleich für das Intensitätsverhältnis $J(\omega')/J(\omega'')$ maßgebend ist das Verhältnis von P und Δ (bzw. von Δ und x). Ist $\Delta^2 \gg 16P^2$, dann entspricht das Intensitätsverhältnis etwa dem zwischen ungestörten Oberton und Grundton (etwa $^1/_{100}$). Rückt bei gleichbleibendem P der Wert für Δ gegen Null, dann werden die Intensitäten von gleicher Größenordnung, und die Vermischung der Eigenfunktionen ist eine so vollkommene, daß eine Unterscheidung zwischen Oberton und Grundton gegenstandslos wird.

Die Werte für ω_1 und $(2\omega_{3,5})^*$ sind zunächst unbekannt; eine Größe muß vorgegeben werden, entweder $(2\omega_{3,5})^*$ oder ω_1. Ersteres hat den Nachteil, daß man von der unscharfen Frequenz $\omega_{3,5}$ ausgehen und die für die Anharmonizität nötige Korrektion a in $(2\omega_{3,5})^* = 2\,\omega_{3,5} - a$ abschätzen muß. Wir versuchten daher den andern Weg und bestimmten ω_1 unter gewissen vereinfachenden Annahmen aus der bekannten Frequenz $\omega_{2,4}$. Diese Annahmen sind:

1. Die hohen CH-Valenzschwingungen sind mit den übrigen Schwingungen des Moleküles so wenig gekoppelt, daß (vgl. die Formeln und Rechnungen für $X \cdot CH_3$ bei J. WAGNER, loc. cit) $\omega_{2,4}$ und ω_1 mit hinreichender Näherung berechenbar seien aus:

$$m \cdot n_1^2 = f(1 + 3m \sin^2 \alpha/2M);\qquad m \cdot n_{2,4}^2 = f(1 + 3m \cos^2 \alpha/M)$$

mit $m = 1$, $M = 12$, α = Winkel zwischen Höhe und Kante der CH_3-Pyramide.

2. In allen Molekülen der Tabelle 2 sei α vom gleichen Wert, das Verhältnis $\omega_1/\omega_{2,4}$ daher konstant, und zwar gleich 1·036. Sowohl

---

[1]) PLACZEK, Handb. d. Radiologie VI/2. 2. Aufl. Leipzig 1934.

die vorausgesetzte Konstanz des Valenzwinkels, als der gewählte Zahlenwert sind anfechtbar: Gegen die erstere Annahme könnte man einwenden, daß sich, wenn $n_{2,4}$ und damit die Valenzfederkraft f variiert (vgl. Tabelle 2), auch der $\sphericalangle\,\alpha$ ändern könne; gegen den Verhältniswert 1·036, der einem $\alpha = 68·5°$ entspricht, könnte man einwenden, daß man α eher größer als 70·5° (Tetraederkonfiguration) erwarten sollte, da in OCH_3 etwa vorhandene Kantenkräfte zwischen O und den 3 H-Atomen die Pyramide eher stumpfer als spitzer machen werden. Für unsere Annahme können wir nur anführen, daß wir keine andere gefunden haben, die in einheitlicher Weise ein Verständnis für das Zahlenmaterial der Tabelle 2 lieferte.

Durch S, x, ω_1 sind auch die Werte für $(2\omega_{3,5})^*$, a, Δ, $2P$ bestimmt; sie sind zusammen mit $f(CH)$ im Feld III der Tabelle 2 eingetragen. Physikalisch sinnvoll an diesem Ergebnis erscheint uns:

1. Die Anharmonizitätskorrektur $a\,(a = 2\,\omega_{3,5} \cdot y)$ hat durchaus vernünftige Größenordnung (im Mittel ist $a = 28\ \mathrm{cm}^{-1}$); sieht man von Beispiel 10 ab (a kann nicht negativ werden), so beträgt die durchschnittliche Abweichung des Einzelwertes $\pm 7·3$; ist also der Frequenzwert $\omega_{3,5}$ im Durchschnitt auf $\pm 3·7$ genau bestimmt — und dies dürfte wohl die Größenordnung des bei der Ausmessung der breiten Linie $\omega_{3,5}$ im Mittel begangenen Fehlers sein (vgl Tabelle 1) — dann sind die Schwankungen von a erklärt.

2. Die Koppelungsenergie bleibt trotz den starken Schwankungen in Δ recht konstant; ihr Mittel beträgt $\overline{2P} = 50·2$, die durchschnittliche Abweichung des Einzelwertes $\pm 2·2$.

3. Die Werte für Δ zeigen die stärkste Veränderlichkeit; sieht man wieder vom Beispiel 10, überdies aber auch von Beispiel 8 ab, so entspricht stets kleinen Werten von Δ nahe Gleichheit der Intensitäten von ω' und ω'', während große Δ zu großen Intensitätsunterschieden gehören, so wie es nach der Theorie der Resonanzkoppelung zu erwarten ist.

4. Der Unterschied zwischen den Hydroxyden Nr. 1 bis 8 und den Oxyd-Hydroxyden Nr. 9 bis 17 (unter Weglassung von Nr. 10) ist aus den folgenden Mittelwerten für die obere und untere Hälfte der Tabelle 2 zu entnehmen:

	$\omega_{3,5}$	$(2\omega_{3,5})^*$	a	$2P$	$10^{-5}f$	$\omega_{2,4}$	ω_1	Δ	$J(\omega')/J(\omega'')$
Nr. 1—8	1459	2887	31	51·6	4·70	2990	2886	1	58/57
Nr. 9—17	1451	2876	26	49·0	4·86	3035	2930	56	23/63

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß der grundlegende Unterschied im Zahlenwert für f liegt. Dadurch, daß in den Beispielen Nr. 9 bis 17 f einen um nur wenige Prozente größeren Wert hat, wird bewirkt, daß $\omega_{2,4}$ von 2990 auf 3035 ansteigt; daher muß ω_1 von 2886 auf 2930 zunehmen und dadurch jenen Bereich, in welchem enge Resonanz (kleines Δ) mit $(2\omega_{3,5})^* \sim 2880$ besteht, verlassen. Es tritt „Entmischung" der Eigenfunktionen ein (großes Δ), die zur Folge hat, daß das Intensitätsverhältnis $J(\omega')/J(\omega'')$ in einer für die Oxyd-Hydroxyde (Ausnahme Nr. 9) ganz charakteristischen Weise abnimmt.

5. Die Zusammenstellung der bisher durchgeführten quantitativen Polarisationsmessungen ergibt für die Linien ω' und ω'':

$H \cdot OCH_3$:	$\omega' = 2832$	ϱ (SIMONS[1])	$= 0{\cdot}07$;	$\omega'' = 2939$	$\varrho = 0{\cdot}22$
		ϱ (VENKATESWARAN[2])	$= 0{\cdot}1$;		$\varrho = 0{\cdot}3$
		ϱ (TRUMPY[3])	$= 0{\cdot}08$;		$\varrho = 0{\cdot}19$
$C_6H_5 \cdot OCH_3$:	$\omega' = 2836$	ϱ (R.S.)	$= < 0{\cdot}01$;	$\omega'' = 2942$	$\varrho = p$
$H \cdot CO \cdot OCH_3$:	$\omega' = 2839$	ϱ (R.S.)	$= < 0{\cdot}01$;	$\omega'' = 2955$	$\varrho = 0{\cdot}09$

In allen einigermaßen gesicherten Fällen sind somit beide Linien gut polarisiert, eigenartiger Weise aber nicht gleich gut; stets wurde ω' merklich besser polarisiert gefunden als ω''.

[1]) L. SIMONS, loc. cit. [2]) S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. **15** (1933) 263. [3]) B. TRUMPY, Kongl. Norske Vidensk. Selsk. Skrifter (1934) Nr. 9.

Magnetische Umwandlung und katalytische Aktivität. V.

Über den Verlauf der katalytischen Hydrierung von flüssigen ungesättigten Verbindungen im Gebiet des Curie-Intervalls ferromagnetischer Katalysatoren.

Von

J. Arvid Hedvall und **Helge Byström.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 38.)

Es wird gezeigt, daß die in früheren Veröffentlichungen nachgewiesene Veränderung der Aktivität ferromagnetischer Katalysatoren im Curie-Intervall auch in bezug auf flüssige Substrate stattfindet.

In früheren Veröffentlichungen von dem einen von uns und Mitarbeitern wurde gezeigt, daß bei einer Reihe von katalytischen Prozessen, z. B.:

$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$[1], $2CO \rightarrow CO_2 + C$[2], $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$[3],

die katalytische Aktivität beim Verschwinden des Ferromagnetismus des benutzten Katalysators plötzlich geändert wird. In sämtlichen zitierten Arbeiten wurden gasförmige Substrate verwendet. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war festzustellen, ob ähnliche Effekte auch mit flüssigen Substraten nachgewiesen werden könnten. Es lag dabei nahe, ungesättigte organische Verbindungen zu hydrieren.

Bei der Stoffwahl trat die Schwierigkeit auf, Stoffe von verhältnismäßig großer Temperaturbeständigkeit zu finden. Die Curie-Intervalle der in Frage kommenden Katalysatoren liegen nämlich im allgemeinen ziemlich hoch. In der Tat war es daher unmöglich, reine Katalysatoren zu gebrauchen, und wir mußten Legierungen herstellen, die ihren Ferromagnetismus bei einigermaßen niedrigen Temperaturen verlieren. Dabei zeigte sich aber wieder, daß diese Legierungen keine so guten Katalysatoren waren wie die entsprechenden reinen Metalle. Nach vielen Versuchen stellte es sich heraus, daß für diese Untersuchung folgende Legierungen die besten Resultate lieferten: etwa

[1]) J. A. Hedvall, R. Hedin und O. Persson, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196. [2]) J. A. Hedvall und F. Sandford, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 455. [3]) J. A. Hedvall und R. Hedin, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 280; vgl. auch J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. (Leipzig 1938.) S. 164 bis 170.

90—80 Atom-% *Ni* + etwa 10—20 Atom-% *Cu* und etwa 85 Atom-% *Pd* + etwa 15 Atom-% *Co*.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von reinsten Metallen in völlig indifferenter Atmosphäre und Tempern bei geeigneten Temperaturen hergestellt und homogenisiert. Die *Ni*-Legierung ist spröde und konnte leicht in Form von Feilspänen erhalten werden (von *Fe*-Feilicht wurde sie durch magnetische Scheidung bei etwa 200° gereinigt). Die *Pd*-Legierung dagegen war walzbar, und aus dem dünnen Blech wurden Streifen hergestellt, die zu einem lockeren Knäuel von großer Oberfläche zusammengewickelt werden konnten. Die Curie-Intervalle wurden wie in den vorher veröffentlichten Untersuchungen bestimmt. Die Angaben derselben folgen unten.

Das Reaktionsgefäß, in dem die Hydrierungen vorgenommen wurden, war eine Art von Autoklav, etwa wie eine Calorimeterbombe, innen emailliert und mit einem wohl eingepaßten Glaseinsatz. Diese „Bombe" befand sich in einem Ölthermostat und konnte während der Versuche in schaukelnde Bewegung versetzt werden. Dies war besonders in den Versuchen mit dem pulverförmigen *Ni—Cu*-Katalysator notwendig, um die Berührung zwischen Katalysator, H_2 und Substratflüssigkeit so wirksam wie möglich zu machen. Die Kontaktbedingungen werden aber trotzdem nicht sehr vorteilhaft, und dies war in der Tat der erste Grund dazu, daß wir zu dem *Pd—Co*-Katalysator übergingen.

Die Wasserstoffzufuhr geschah direkt von der Gasbombe mittels eines Druckregulators.

Als Substrate wurden folgende benutzt: ein Gemisch aus 70 Gew.-% Benzophenon + 30 Gew.-% β-Naphthol, ferner Ricinusöl und Baumwollsaatöl. Da die Bestimmungen mit den beiden letzteren Präparaten am genauesten durchgeführt werden konnten, sind nur die mit diesen erhaltenen Versuchsresultate hier wiedergegeben.

Das bei jedem Versuch gebrauchte Ölvolum betrug etwa 80 cm³. Der Hydrierungsprozeß wurde mittels eines Zeißschen Eintauchrefraktometers verfolgt, indem bei jeder Versuchstemperatur eine Probe herausgenommen wurde. Bei diesen Brechungsbestimmungen wurde natürlich äußerst genau auf die Temperaturkonstanz der Probe geachtet.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß einmal die Wände des Katalysatorgefäßes den Reaktionsverlauf nicht beeinflußten und ferner auch, daß die beiden Substrate (Ricinus- und Baumwollsaatöl) bei den in Frage kommenden Versuchsbedingungen beständig waren.

Versuchsergebnisse.

Versuch 1. Katalysator: $Ni + Cu$ (Curie-Intervall: 193° bis 203°); Substrat: Ricinusöl, Jodzahl: 85 bis 87; Versuchsdauer bei jeder Versuchstemperatur: 10 Minuten; H_2-Druck: 4 Atm.

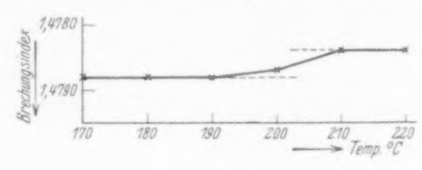


Fig. 1.

Versuch 2. Katalysator: $Ni + Cu$ (Curie-Intervall: 168° bis 178°); Substrat: Ricinusöl, Jodzahl: 85 bis 87; Versuchsdauer wie vorher 10 Minuten; H_2-Druck: 2 Atm.

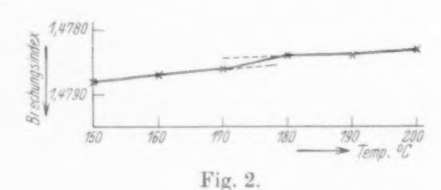


Fig. 2.

Versuch 3. Katalysator: $Pd + Co$ (Curie-Intervall: 152° bis 160°); Substrat: Ricinusöl, Jodzahl: 85 bis 87; Versuchsdauer wie vorher 10 Minuten; H_2-Druck: 5 Atm.

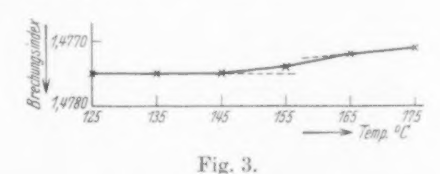


Fig. 3.

Versuch 4. Katalysator: $Pd + Co$ (Curie-Intervall 152° bis 160°); Substrat: Baumwollsaatöl, Jodzahl: 104 bis 106; Versuchsdauer wie vorher 10 Minuten; H_2-Druck: 15 Atm.

Fig. 4.

Die erhaltenen Effekte sind nicht groß, die größte Hydrierungsausbeute, etwa 10%, erhält man unter den Bedingungen des Versuches Nr. 4. Die Kombination von verbesserten Kontaktverhältnissen und erhöhtem Druck macht hier die durch die gegebene Wahl von Substanzen und Versuchstemperaturen von vornherein erschwerten Hydrierungsbedingungen etwas weniger ungünstig. Nicht nur in diesem Versuch, sondern auch in den anderen (und in hier nicht erwähnten mit anderem Substrat) sieht man aber, daß gerade wie bei der Anwendung von gasförmigen Substraten eine Veränderung (Vermehrung) der katalytischen Aktivität im Zusammenhang mit dem Verlust des Ferromagnetismus des Katalysators auftritt. Eine nähere Diskussion des Kurvenverlaufes gestatten die Versuche nicht, weil das Legieren der Metalle *Ni* und *Pd* mit *Cu* und *Co* auch insofern eine Verschlechterung der Katalysatorwirkung bedeutet, als die Legierungen während des Prozesses leichter angegriffen werden als die reinen Metalle (*Ni* bzw. *Pd*).

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung des Chalmersschen Forschungsfonds ausgeführt.

Göteborg, Technische Hochschule, Chem. Labor. III.
Juli 1938.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 38. 1200.